

№ ФАРМ-16

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Северо-Осетинская государственная медицинская академия»
Министерства здравоохранения Российской Федерации
(ФГБОУ ВО СОГМА Минздрава России)

Кафедра Химии и физики

**МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ
САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ (ВНЕАУДИТОРНОЙ) РАБОТЫ**

(для студентов 1 курса фармацевтического факультета, 2 семестр)

по дисциплине «**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ**»

ЧАСТЬ II

ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Составители:

Зав.кафедрой химии и физики, д.х.н. Калагова Р.В., к.х.н. Закаева Р.Ш., преп. Плиева А.Г.

Владикавказ, 2020

Физико-химические или инструментальные методы анализа

Физико-химические или инструментальные методы анализа основаны на измерении с помощью приборов (инструментов) физических параметров анализируемой системы, которые возникают или изменяются в ходе выполнения аналитической реакции используют зависимость между физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом.

Классификация физико-химических методов анализа

В основу классификации физико-химических методов анализа положена природа измеряемого физического параметра анализируемой системы, величина которого является функцией количества вещества. В соответствии с этим все физико-химические методы делятся на три большие группы:

- электрохимические;
- оптические и спектральные;
- хроматографические.

Электрохимические методы анализа основаны на измерении электрических параметров: силы тока, напряжения, равновесных электродных потенциалов, электрической проводимости, количества электричества, величины которых пропорциональны содержанию вещества в анализируемом объекте.

Оптические и спектральные методы анализа основаны на измерении параметров, характеризующих эффекты взаимодействия электромагнитного излучения с веществами: интенсивности излучения возбужденных атомов, поглощения монохроматического излучения, показателя преломления света, угла вращения плоскости поляризованного луча света и др.

Все эти параметры являются функцией концентрации вещества в анализируемом объекте.

- Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ включает в себя *спектрофотометрический* и *фотоколориметрический* виды анализа.

Спектрофотометрический анализ основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определенной длине волны, которая соответствует максимуму кривой поглощения исследуемого вещества.

Фотоколориметрический анализ базируется на сравнении интенсивности окрасок исследуемого окрашенного и стандартного окрашенного растворов определенной концентрации.

Хроматографические методы - это методы разделения однородных многокомпонентных смесей на отдельные компоненты сорбционными методами в динамических условиях. В этих условиях компоненты распределяются между двумя несмешивающимися фазами: подвижной и неподвижной. Распределение компонентов основано на различии их коэффициентов распределения между подвижной и неподвижной фазами, что приводит к различным скоростям переноса этих компонентов из неподвижной в подвижную фазу. После разделения количественное содержание каждого

из компонентов может быть определено различными методами анализа: классическими или инструментальными.

Физические методы анализа

Эти методы основаны на использовании зависимости физических свойств вещества от их химического состава.

Достоинства этих методов:

- возможность автоматизации;
- низкий предел обнаружения ($1 - 10^{-9}$ мкг) и малая предельная концентрация до 10–12 г/мл;
- высокая чувствительность – величина тангенса угла наклона градуировочной кривой зависимости физического параметра (ось ординат) от концентрации (ось абсцисс). Чем больше тангенс угла, тем чувствительнее метод, т.е. для получения одинакового изменения физического свойства требуется меньшее изменение концентрации или количества определяемого вещества;
- высокая селективность;
- малая продолжительность.

Недостатки:

- воспроизводимость хуже классических методов;
- погрешности $\pm 5,0\%$ (в классических методах: 0,1 – 0,5 %);
- сложность аппаратуры, ее высокая стоимость.

Тема. АРЕОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ВЕЩЕСТВ

Цель занятия. Ознакомиться с физическим (ареометрическим) методом анализа. Освоить технику подбора ареометра для нахождения относительной плотности рассола соли и определения с последующим пересчетом на содержание соли по специальной таблице, приобретение навыков приготовления растворов различной концентрации из сухой соли или более концентрированного раствора.

Цель деятельности студентов на занятии:

Студент должен знать:

а) Физические (ареометрический) методы анализа.

Студент должен уметь:

- а) Подбирать ареометр для нахождения относительной плотности раствора исследуемого вещества и определения, с последующим пересчетом, на содержание вещества по специальной таблице,
- б) Готовить растворы различной концентрации из сухой соли или более концентрированного раствора.

Теоретическая часть.

Методы количественного анализа, позволяющие определить состав анализируемого вещества, не прибегая к использованию химических реакций, называют физическими методами анализа. При использовании физических методов для определения состава анализируемого вещества оказывается достаточным измерить показатели каких-либо физических свойств, например коэффициент лучепреломления, электро- или теплопроводность, разность потенциалов электродов и т.п. Так, определив плотность раствора кислоты или щелочи, можно найти по соответствующим справочным таблицам процентное содержание их в данном растворе.

Плотность является важным параметром вещества, который подлежит измерению как у индивидуальных веществ так и у технологических смесей веществ.

Плотность- физическая величина, определяемая для однородного вещества его массой в единице объема.

Плотность неоднородного вещества - соотношение массы и объема, когда последний стягивается к точке, в которой измеряется плотность

Совокупность методов измерения относительной плотности жидкостей и твердых тел называют *денсиметрией* (от латинского *densus*- плотный, густой и греческого *metreo*-измеряю).

Ареометрический метод измерения плотности жидких и твердых веществ основан на взвешивании тела известного объема в воздухе, а затем в исследуемой жидкости. Разность веса, численно равная весу вытесненной жидкости, разделенная на объем вытесненной жидкости соответствует измеряемой плотности вещества, или плотностью раствора ρ называют отношение массы вещества m к его объёму V :

$$\rho = m / V$$

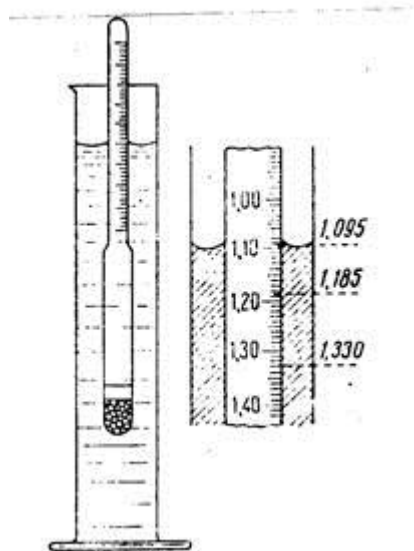
Этот метод (ареометрический) отличается простотой и быстротой определения. Плотность этим методом можно определять лишь с точностью до третьего десятичного знака.

По плотности растворов можно определить содержание растворимых сухих веществ. Зная плотность раствора, легко определить массу растворенного вещества по его объему. Точно измерить объем не всегда возможно, поэтому чаще всего определяют массу такого же объема воды. Зная плотность воды, легко вычислить объем её раствора при 20° С.

Отношение плотности анализируемого вещества ρ к плотности воды ρ_0 называется *относительной плотностью*. Если отнести массу раствора при 20° С к массе воды при 4°С, т.е. максимальной плотности воды, равной 1, то получим *истинную плотность*. Плотность раствора меняется в зависимости от его концентрации. Следовательно, для каждого вещества определенной плотности его раствора отвечает определенная концентрация.

Так, например, сущность физического метода определения содержания соли заключается в определении относительной плотности рассола ареометром с последующим пересчетом на содержание соли по специальной таблице. Метод не очень точный, т.к. относительная плотность рассола обусловлена содержанием не только соли, но и других растворенных веществ (кислот, минеральных солей и др.). Однако в связи с тем, что раствор соли в большей степени влияет на относительную плотность, прочие растворенные вещества условно не учитываются.

Для быстрого, но приближенного определения плотности служит ареометр. Ареометры предназначены для измерения плотности, относительной плотности и концентрации веществ в двухкомпонентных растворах различных жидкостей в диапазоне от 600 до 1840 кг/м³. Ареометры, шкала которых отградуирована в единицах плотности, называются *денсиметрами*. Он представляет собой поплавков с дробью или ртутью и узким отростком- трубкой, в которой находится шкала с делениями. Ареометр погружается в различных жидкостях на различную глубину. При этом он вытесняет объёмы этих жидкостей одной и той же массы, равной массе ареометра, а следовательно обратно пропорциональные их плотности. Чем глубже погружается ареометр в жидкость, тем меньше плотность раствора. То деление шкалы, до которого ареометр погружается в жидкость, показывает плотность этой жидкости. В зависимости от заданной точности применяют или один ареометр с большими интервалами на шкале или набор нескольких ареометров с мелкими делениями.



От плотности раствора можно перейти к процентному содержанию, пользуясь специальными таблицами. Если в таблицах не имеется цифры, точно отвечающей сделанному отсчету на шкале ареометра, а есть близкие величины (немного больше и немного больше), то процентное содержание растворенного вещества вычисляют методом интерполяции (определение промежуточной величины по двум известным крайним).

Предположим, что имеется раствор серной кислоты с плотностью 1,200. по табл. находим, что для растворов серной кислоты с плотностью 1,174 и 1,205 процентная концентрация соответственно равна 24 и 28%. Считаем, что в этих интервалах процентное содержание изменяется прямо пропорционально изменению плотности. Разница плотностей равна $1,205 - 1,174 = 0,031$, а разница в процентном содержании составляет $28\% - 24\% = 4\%$. Находим разницу между плотностью нашего раствора и плотностью раствора кислоты с меньшей концентрацией. Она равна $1,200 - 1,174 = 0,026$. Увеличению плотности на 0,031 соответствует увеличение процентного содержания, соответствующее увеличению плотности на 0,026 находим из пропорции:

$$0,031/0,026=4/x; \quad x=4 \cdot 0,026/0,031=3,35\%$$

Найденную величину прибавляем к процентному содержанию кислоты в растворе с меньшей плотностью и получаем искомое процентное содержание: $24\% + 3,35\% = 27,35\%$

С изменением концентрации плотность изменяется не всегда прямо пропорционально процентному содержанию. Поэтому приведенный расчет дает результат лишь приблизительный, но для практических целей достаточно точный.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Материалы и оборудование.

1. Набор ареометров
2. Мерные цилиндры
3. NaCl р-р -5%, 10%, 15%, 20%, 25%
4. H₂SO₄ концентрированный раствор
5. H₃PO₄ р-р - 44% и 24%
6. Дистиллированная вода

Опыт 1. Приготовление раствора хлорида натрия с заданной массовой долей соли (%) разбавлением концентрированного раствора.

Выполнение опыта. В мерный цилиндр наливают раствор хлорида натрия и ареометром определяют его плотность. По таблице 1 находят концентрацию исходного раствора [в % (масс)].

Таблица 1.

Плотность и процентное содержание растворов хлорида натрия.

Концентрация, %	Плотность*10 ⁻³ , кг/м ³ , при температуре		Концентрация, %	Плотность*10 ⁻³ , кг/м ³ , при температуре	
	10 ⁰ С	20 ⁰ С		10 ⁰ С	20 ⁰ С
1	1,0071	1,0053	14	1,1049	1,1008
2	1,0144	1,0125	15	1,1127	1,1065
3	1,0218	1,0196	16	1,1206	1,1162
4	1,0292	1,0268	17	1,1285	1,1241
5	1,0366	1,0340	18	1,1364	1,1319
6	1,0441	1,0413	19	1,1445	1,1398
7	1,0516	1,0486	20	1,1525	1,1478
8	1,0591	1,0559	21	1,1607	1,1559

9	1,0666	1,0633	22	1,1689	1,1639
10	1,0742	1,0707	23	1,1772	1,1722
11	1,0819	1,0782	24	1,1856	1,1804
12	1,0895	1,0857	25	1,1940	1,1888
13	1,0972	1,0933	26	1,2025	1,1972

Рассчитывают, сколько миллилитров исходного раствора и воды следует взять для приготовления 250 мл 5% раствора. Воду отмерить цилиндром и вылить в мерную колбу объемом 250мл. Исходный раствор поваренной соли отмеряют цилиндром на 100 мл и вливают в колбу с водой. Раствор в колбе перемешивают. Цилиндр ополаскивают небольшим объемом раствора из колбы, который затем присоединяют к общей массе раствора в колбе. Проверить плотность и концентрацию полученного раствора. Рассчитать относительную ошибку $\delta_{\text{отн}}$

$$\delta_{\text{отн}} = \frac{C - C_1}{C} \cdot 100 \quad \%,$$

где C – заданная концентрация,

C_1 – полученная концентрация.

Сделайте расчет молярной концентрации молярной концентрации эквивалентов и титра, приготовленного раствора. Результаты запишите в таблицу 2.

Таблица 2.

Опытные данные

Заданная массовая доля, (%)	Плотность, ρ , кг/м ³	Рассчитанные массы компонентов, г		Плотность экспериментальн ая, ρ, кг/м ³	Экспериментальные концентрации				δ _{отн}
		NaCl	H ₂ O		с, %	с, М	с _{экв} , н	Т, г/мл	

Пример 1. Приготовить 0,5 л 20% раствора H₂SO₄, исходя из концентрированного раствора, плотность которого 1,84 г/см³.

По таблице находим, что плотности 1,84 г/см³ соответствует кислота с содержанием 96% H₂SO₄, а 20% раствору соответствует кислота с плотностью 1,14 г/см³.

Вычислим количества исходной кислоты и воды, требующиеся для получения заданного объема раствора.

Масса его составляет $500 \cdot 1,14 = 570$ г, а содержание в нем H₂SO₄ равно

$$\frac{570 * 20}{100} = 114 \text{ г.}$$

Вычислим, в каком объеме исходной 96% кислоты содержится 114 г H_2SO_4 :

1 мл исходной кислоты содержит $1 * 1,84 * 0,96$ г H_2SO_4

x мл исходной кислоты содержит 114 г H_2SO_4

$$x = \frac{114}{1 * 1,84 * 0,96} = 64,6 \approx 65 \text{ мл}$$

Таким образом, для приготовления 500мл 20% раствора H_2SO_4 необходимо взять 64,6 мл 96% раствора.

Количество воды определяется как разность весов полученного исходного раствора, а именно мл

$$500 * 1,14 - 64,6 * 1,84 = 450,42 \approx 450$$

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Опыт 2. Приготовление раствора заданной концентрации смешиванием растворов более высокой и более низкой концентрации.

Раствор можно готовить, непосредственно вводя рассчитанное количество вещества в растворитель, или путем разбавления более концентрированных растворов до требуемого значения концентрации.

Пример 2. Приготовить 100г 36% раствора H_3PO_4 , смешав 44% и 24% растворы этой кислоты.

I Способ расчета:

Обозначим через x количество граммов 44% раствора, которое следует добавить к (100-x) граммам 24% раствора для получения 100г 36% раствора H_3PO_4 . Составим уравнение:

$$0,44 * x + (100 - x) * 0,24 = 100 * 0,36$$

$$x = \frac{36 - 24}{0,44 - 0,24} = 60$$

откуда

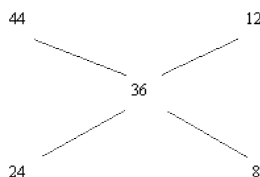
Следовательно, необходимо взять 60г 44% раствора H_3PO_4 и $100 - x = 40$ г 24% раствора.

II Способ расчета:

Он называется "правилом креста". Если в левый угол воображаемого прямоугольника поместить более высокую концентрацию – 44, а в нижний левый – меньшую концентрацию – 24, а в центре - концентрацию получаемого смешанного раствора – 36 и затем вычесть по диагонали из большего числа меньшее, то отношение разностей $12 : 8 =$

3 : 2 покажет в каком весовом соотношении следует смешать исходные растворы для получения раствора заданной концентрации.

Так, для получения 100г 36% раствора достаточно смешать 60г 44% раствора и 40 г 24% раствора.

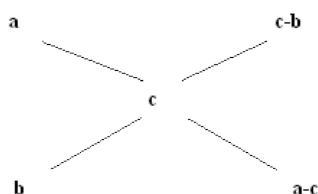


Определив по таблице плотности исходных растворов – 1,285 г/см³ (для 24% раствора) находим, что объемы их соответственно составляют:

$$\frac{60}{1,285} = 46,7 \approx 47 \quad \text{мл 44\% раствора } \text{H}_3\text{PO}_4$$

$$\frac{40}{1,14} = 35,1 \approx 35 \quad \text{мл 24\% раствора } \text{H}_3\text{PO}_4$$

В общей форме "правило креста" имеет вид:



где а и в соответственно большая и меньшая исходные концентрации;
с - концентрация смешанного раствора;

с – в

а – с - показывает, в каком массовом соотношении следует смешать исходные растворы.

Ход работы. Приготовить 250 мл 10 % раствора хлорида натрия, имея в своем распоряжении 15 % и 5 % раствор NaCl.

Учитывая плотности приготовляемого и исходных растворов рассчитать объемы 15 % и 5 % раствора (см. пример 2). Отмерить вычисленные объемы исходных растворов, слить в колбу на 250 мл, закрыть колбу пробкой и тщательно перемешать раствор, перевернув колбу несколько раз вверх дном. Отлить часть раствора в цилиндр, измерить ареометром плотность приготовленного раствора и по табл.1 найти его концентрацию (в %). Установить расхождение практически полученной концентрации с заданной. Рассчитать относительную ошибку $\delta_{\text{отн}}$.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Опыт3. Приготовление водного раствора хлорида натрия. Определение массовой доли и расчет навески.

Получить навеску соли хлорида натрия у преподавателя. При помощи воронки перенести данную навеску в мерную колбу емкостью 250 мл. Промывалкой обмыть внутреннюю часть воронки небольшим количеством воды. Растворить соль в воде. Затем, добавляя воду небольшими порциями, довести уровень воды в колбе до метки, закрыть колбу пробкой и тщательно перемешать, переворачивая вверх дном. Замерить плотность полученного раствора ареометром. Для этого раствор перелить в мерный цилиндр. Уровень жидкости должен быть ниже края цилиндра на 3-4 см. Осторожно опустите ареометр в раствор. Ареометр не должен касаться стенок цилиндра. Отсчет плотности по уровню жидкости производите сверху вниз. По таблице 1 найдите и запишите массовую долю (в %) раствора, отвечающую этой плотности. Рассчитать количество хлорида натрия взятого для приготовления 250 мл раствора.

Пример. Пусть плотность приготовленного раствора хлорида натрия $\rho = 1,0053 \text{ г/см}^3$. Это соответствует 1% концентрации раствора. Следовательно, в 100г раствора содержится 1г NaCl. Определим массу 250 мл раствора

$$m = v \cdot \rho = 250 \cdot 1,0053 = 201,315$$

Исходя из того, что в 100г раствора содержится 1г NaCl, узнаем, сколько грамм NaCl содержится в 201,315г раствора:

$$\begin{array}{rcl} 100 \text{ г раствора} & - & 1 \text{ г NaCl} \\ 201,315 \text{ г раствора} & - & x \text{ г NaCl} \end{array}$$

$$x = \frac{201,315}{100} = 2,0131 \text{ г NaCl}$$

Таким образом, была взята навеска NaCl массой 2,0131 г.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Задания для самостоятельной работы.

Контрольные вопросы.

1. Что называют растворами?

2. Какой раствор называют насыщенным, ненасыщенным, пересыщенным?
3. Дайте определение величине, называемой концентрацией раствора. Запишите известные вам формулы выражения концентраций растворов, укажите все величины, присутствующие в них и единицы их измерений.
4. Сделать расчет для приготовления 250 мл 1М раствора серной кислоты из раствора, имеющегося в лаборатории.
5. Сделать расчет для приготовления 250 мл 10% раствора кислоты из имеющегося в лаборатории раствора.
6. Сделать расчет для приготовления 200 мл раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,050$) из концентрированного раствора.

Задания для самостоятельной работы по изучаемой теме:

1. 10 г нитрата калия растворено в 80 г воды. Определите процентную концентрацию полученного раствора. (11 % раствор)
2. Какую массу нитрата серебра надо растворить в 250 г воды для получения 2 % - ого раствора? (5 г соли)
3. Сколько грамм $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и воды потребуется для приготовления 200 г 5 % - ого раствора сульфата меди (II), рассчитанного на безводную соль? (15,6 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 184,4 г воды)
4. Сколько грамм фосфорной кислоты нужно для приготовления 100 мл 0,02 Н раствора? (0,065 г)
5. Сколько грамм тиосульфата натрия (кристаллогидрата) нужно для приготовления 250 мл 0,1 М раствора? (5,95 г кристаллогидрата)
6. Определите нормальную концентрацию 20 % - раствора серной кислоты, если $\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$. (4,65 Н раствор кислоты)
7. 66,8 г серной кислоты растворено в 133,2 г воды. Плотность полученного раствора равна $1,25 \text{ г/см}^3$. Определите: а) массовую долю раствора; б) молярную концентрацию раствора; в) нормальную концентрацию раствора. (а) 33,4%; б) 4,26 М раствор; в) 8,6 Н раствор)
8. Какие объёмы 37 % - ого раствора соляной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) воды нужны для приготовления 1 л 10 %-ого раствора ($\rho = 1,049 \text{ г/см}^3$)? (238 мл соляной кислоты, $765,5 \text{ см}^3$ воды)
9. Какой объём 68 % - ого раствора азотной кислоты ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 50 мл 2Н раствора? (6,6 мл)

Хронометраж:

2 часового занятия:

Организационный момент – 3 мин.

Опрос – 20 мин.

Пояснения к выполнению работы – 20 мин.

Выполнение и оформление работы – 47 мин.

1 часового занятия:

Изложение нового материала – 40 мин.

Проверка работ и задание на дом – 5 мин.

Литература:

Основная:

1. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа[Текст]6 учебник /Ю.Я Харитонов.-6-ое издание., испр. И доп.- ГЭОТАР-Медиа, 2014.

2. Харитонов, Ю.Я Примеры и задачи по аналитической химии (Гравиметрия, экстракция, неводное титрование, физико-химические (инструментальные методы анализа)) учебник М.: Высш. шк., 2014-752с.

Дополнительная:

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия : учеб. : в 2 кн.. Кн. 2 : Физико-химические методы анализа. - 2007. - 384 с.

2 .Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа : Учебник для вузов / Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В.; ред. Петрухин О.М. - М. : Химия,2001. – 496 с.

3. Основы аналитической химии: В 2 кн. / Под ред. Ю.А. Золотова -: Высшая школа, 2002-. Методы химического анализа -494с. ISBN 5-06-003559-X (кн.2).

4. Е.В.Барковский, С.В.Ткачев, Л.И.Пансевич, Т.В.Латушко, О.П.Болбас- Основы биофизической и коллоидной химии. Учеб.-метод. Пособ. для студ. мед.вуз. .Минск, 2008

5.Родина, Т.А. Методы химического анализа (избранные главы) : учеб. пособие: / Т.А. Родина, В.И. Митрофанова. - Благовещенск : Изд-во Амур. гос. ун-та, 2005. - 116 с.

6. Бокова Т.И. Инструментальные химические методы анализа: метод. пособие./Бокова Т.И., Чемерис М.С., Юсупова Г.П., Кусакина Н.А.- Новосибирск: НГАУ, 2002.-80 с.

7. Стоянова О.Ф. Хохлова О.Н. Орос Г.Ю. Мокшина Н.Я Техника химического эксперимента.Учебн. пособие для практ. занят. по аналит. химии. Воронежский госуниверситет.2000г.

8. Сайты учебных центров – ЭБС «Консультант студента»

Тема. СВОЙСТВА БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Цель занятия: сформировать знания о механизме действия буферных систем, их роли в поддержании кислотно-основного баланса, сформировать ценностное отношение к полученным знаниям для медицинского образования; научиться производить расчеты pH буферных систем; экспериментально определять буферную емкость, готовить буферные растворы; продолжить формирование умений работать с учебной и справочной литературой.

Цель деятельности студентов на занятии:

Студент должен знать:

- а) Состав и классификацию буферных систем. Факторы, влияющие на значение pH буферных систем.
- б) Основные буферные системы живых организмов.
- в) Определение буферной емкости. Факторы, влияющие на величину буферной емкости.

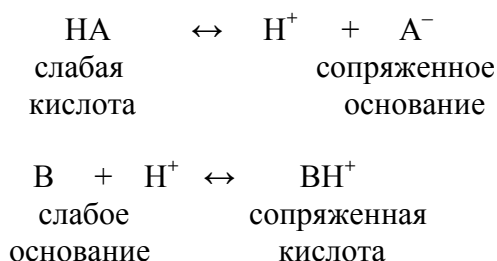
Студент должен уметь:

- а) Объяснять механизм действия буферных смесей.
- б) Уметь выводить уравнение Гендерсона-Гассельбаха для буферных смесей I и II типа.
- в) Готовить буферные системы с заданным значением pH.
- г) Практически определять буферную емкость смеси.

Теоретическая часть

Буферный раствор – это раствор, содержащий протолитическую равновесную систему, способную поддерживать практически постоянное значение pH при разбавлении или при добавлении небольших количеств кислоты или щелочи. В протолитических буферных растворах компонентами являются донор и акцептор протонов, представляющие собой сопряжённую кислотно-основную пару.

В этом случае буферное действие растворов характеризуется наличием кислотно-основного равновесия:



Образуемые сопряженные кислотно-основные пары HA/A^- и B/BH^+ называют *буферными системами*.

В качестве донора протона выступает слабая кислота или сопряжённая кислота слабого основания. Акцептором протона является анион слабой кислоты или слабое основание. *По принадлежности слабого электролита к классу кислот или оснований буферные системы подразделяют на кислотные и основные.*

Кислотные буферные системы – это растворы, содержащие слабую кислоту (донор протонов) и сопряженное основание (акцептор протонов).

Название буферной системы /Состав	Ацетатная	Гидрокарбонатная	Гидрофосфатная
Кислота	CH_3COOH	H_2CO_3	H_2PO_4^-
Сопряженное Основание	CH_3COO^-	HCO_3^-	HPO_4^{2-}

Основные буферные системы – это растворы, содержащие слабое основание (акцептор протонов) и сопряженную кислоту (донор протонов).

Название буферной системы	Основание	Сопряженная кислота
Аммиачная	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	NH_4^+

Механизм буферного действия – это протолитическое взаимодействие кислоты и основания с добавляемыми ионами H^+ и OH^- .

Название буферной системы	Основание + H^+	Кислота + OH^-
Ацетатная	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$
Гидрокарбонатная	$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
Фосфатная	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
Аммиачная	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Добавляемые к буферным растворам протоны связываются основаниями в слабые кислоты (сильная кислота замещается эквивалентным количеством слабой кислоты). Диссоциация слабой кислоты подавляется вследствие увеличения ее концентрации (закон разведения Оствальда) и pH практически не меняется. Добавляемые анионы гидроксила взаимодействуют со слабой кислотой буферной системы, концентрация ее при этом уменьшается, а по закону Оствальда степень диссоциации увеличивается и концентрация ионов водорода восполняется. Образующаяся соль практически не влияет на значение pH.

Защитное действие буферных систем будет сохраняться до тех пор, пока концентрации компонентов буферных систем будут больше концентрации добавляемых ионов. Достаточное буферное действие наблюдается в том случае, если соотношение концентраций компонентов не превышает 10, то есть

$$0,1 < [\text{акцептор протонов}] / [\text{донор протонов}] < 10, \text{ а } \text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$$

Таким образом, буферные растворы поддерживают значение pH в диапазоне от $\text{pH} = \text{pK}_a - 1$ до $\text{pH} = \text{pK}_a + 1$.

При *разбавлении* концентрации компонентов буферного раствора изменяются в *равной степени*, поэтому *соотношение их концентраций*, а, следовательно, и *значение pH* остаются *практически неизменными*.

Уравнение Гендерсона-Гассельбаха – это уравнение для расчета pH буферных растворов. Приведем вывод этого уравнения на примере аммиачного буферного раствора, состоящего из основания $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и сопряженной кислоты NH_4^+ .



$$K_a (\text{NH}_4^+) = [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] [\text{H}^+] / [\text{NH}_4^+], \text{ отсюда}$$

$$[\text{H}^+] = K_a (\text{NH}_4^+) [\text{NH}_4^+] / [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$$

$$-\lg [\text{H}^+] = -\lg K_a (\text{NH}_4^+) - \lg [\text{NH}_4^+] / [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$$

В общем виде уравнение можно записать следующим образом

$$\text{pH} = \text{p}K_a (\text{BH}^+) - \lg [\text{сопряженная кислота}] / [\text{основание}] \quad \text{или}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_a (\text{BH}^+) + \lg [\text{основание}] / [\text{сопряженная кислота}]$$

Кислотные буферные системы	Основные буферные системы
$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg [\text{кислота}] / [\text{сопряженное основание}]$ $\text{pH} = \text{p}K_a + \lg [\text{сопряженное основание}] / [\text{кислота}]$	$\text{pH} = \text{p}K_a (\text{BH}^+) - \lg [\text{сопряженная кислота}] / [\text{основание}]$ $\text{pH} = 14 - \text{p}K_a (\text{BH}^+) + \lg [\text{основание}] / [\text{сопряженная кислота}]$
При добавлении к кислотному буферу X моль/л HA , уравнение для расчета pH буферной системы принимает вид: $\text{pH} = \text{p}K_a + \lg [\text{сопряженное основание}] - X / [\text{кислота}] + X$	При добавлении к кислотному буферу X моль/л HA , уравнение для расчета pH буферной системы принимает вид: $\text{pH} = 14 - \text{p}K_a (\text{BH}^+) + \lg [\text{основание}] - X / [\text{сопряженная кислота}] + X$
При добавлении к основному буферу Y моль/л B , уравнение для расчета pH буферной системы принимает вид: $\text{pH} = \text{p}K_a + \lg [\text{сопряженное основание}] + Y / [\text{кислота}] + Y$	При добавлении к основному буферу Y моль/л B , уравнение для расчета pH буферной системы принимает вид: $\text{pH} = 14 - \text{p}K_a (\text{BH}^+) + \lg [\text{основание}] + Y / [\text{сопряженная кислота}] + Y$

Для количественной характеристики возможности буферных систем сопротивляться изменению pH при добавлении кислот и оснований используется понятие буферной ёмкости.

Буферная ёмкость (В) – количество вещества эквивалента кислоты или щелочи, которое нужно добавить к 1 литру буферного раствора, чтобы изменить величину pH на единицу.

Буферная ёмкость по кислоте (моль/л)	Буферная ёмкость по основанию (моль/л)
--------------------------------------	--

$B_a = c_n(\text{HA}) \cdot V(\text{HA}) / \Delta \text{pH} \cdot V(\text{БР})$	$B_b = c_n(\text{B}) \cdot V(\text{B}) / \Delta \text{pH} \cdot V(\text{БР})$
---	---

где $V(\text{HA})$, $V(\text{B})$ - объемы добавленных кислоты или щелочи, л.; $C_n(\text{HA})$, $C_n(\text{B})$ – молярные концентрации эквивалента соответствен кислоты и щелочи; $V(\text{БР})$ -объем исходного буферного раствора, л.; $|\Delta \text{pH}|$ $|\text{pH}-\text{pH}_0|$ - разность pH по модулю ; pH_0 , pH - значения pH буферного раствора до и после добавления кислоты или щелочи .

Буферная емкость по отношению к кислоте (B_a) определяется концентрацией (количеством эквивалентов) компонента с основными свойствами; *буферная емкость по отношению к основанию (B_b)* определяется концентрацией (количеством эквивалентов) компонента с кислотными свойствами в буферном растворе.

Буферная емкость зависит от концентраций компонентов в буферном растворе и их соотношения. Чем выше концентрация компонентов, тем большее количество приливаемых кислот и оснований может быть ими связано. Буферная ёмкость достигает максимального значения при равенстве концентраций компонентов, причём в этом случае $B_a = B_b$, а $\text{pH} = \text{pK}_a$.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg [\text{сопряженное основание}] / [\text{кислота}] = \text{pK}_a + \lg [\text{соль}] / [\text{кислота}],$$

при $[\text{соль}] = [\text{кислота}] = 1$, $\lg 1 = 0$, а $\text{pH} = \text{pK}_a$

Поэтому, применение любой буферной смеси ограничено определенной областью pH (областью буферирования), а именно: $\text{pH} = \text{pK}(\text{кислоты}) \pm 1$ для *кислотных систем*, или $\text{pH} = 14 - (\text{pK}(\text{основания}) \pm 1)$ для *основных систем*.

Буферная емкость зависит не только от отношения концентраций компонентов буферного раствора, но и от общей концентрации буферной смеси, что установлено экспериментально.

Уменьшение кислотной буферной емкости физиологической системы по сравнению с нормой – **ацидоз**.

Увеличение кислотной буферной емкости физиологической системы по сравнению с нормой – **алкалоз**.

Буферные системы организма

Главным источником ионов водорода в организме является углекислый газ, образующийся в результате метаболизма (обмена веществ) ≈ 15000 ммоль/сутки.

Гидратация углекислого газа приводит к образованию угольной кислоты:



В меньшей степени количество ионов H^+ (30–80 ммоль/сутки) обусловлено поступлением в организм, а также образованием в нем таких кислот как серная (в результате обмена серосодержащих аминокислот), фосфорная (при метаболизме фосфорсодержащих соединений), органические кислоты, образующиеся при неполном окислении липидов и углеводов.

Организм освобождается от кислот благодаря процессам дыхания и мочевыделения, т.е. в организме существует взаимосвязь между метаболическими процессами и газообменом. В оценке кислотно-основного состояния организма важно не только определение значения pH, но и характеристика механизмов, обеспечивающих регуляцию этого параметра.

Если бы в организме не было немедленных буферных механизмов и респираторной (дыхательной) компенсации, то тогда даже обычные, ежедневные нагрузки кислотами сопровождались бы значительными колебаниями величины pH.

Постоянство pH жидких сред организма поддерживается в живых организмах буферными системами. Главными из них являются гидрокарбонатная, гемоглобиновая, фосфатная и белковая. Действие всех буферных систем в организме взаимосвязано, что обеспечивает биологическим жидкостям постоянное значение pH. В организме человека и животных буферные системы находятся в крови (плазме и эритроцитах), в клетках и межклеточных пространствах других тканей.

Буферные системы крови представлены буферными системами плазмы крови и буферными системами эритроцитов. **Буферные системы плазмы – гидрокарбонатная, белковая и фосфатная**, роль последней незначительна. На их долю приходится » 44% буферной емкости крови. **Буферные системы эритроцитов – гемоглобиновая, гидрокарбонатная, система органических фосфатов (фосфатная)**. На их долю приходится » 56% буферной емкости крови.

Название буферной системы	Кислота	Сопряженное основание	Относительный вклад в буферное действие (%)	Место действия в организме
Гидрокарбонатная	H_2CO_3 ($CO_2 \cdot H_2O$)	HCO_3^-	55	эритроциты, межклеточная жидкость, плазма, почки
Гидрофосфатная	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	4	кровь, клеточная жидкость, почки
Гемоглобиновая	$H\text{Hb}O_2$ $H\text{Hb}$	HbO_2^- Hb^-	35	эритроциты (pH=7,25)
Анионный белковый	$^+H_3N - R - COO^-$	$H_2N - R - COO^-$	7	плазма крови, физиологические среды с pH >6
Катионный белковый	$^+H_3N - R - COOH$	$^+H_3N - R - COO^-$	-	физиологические среды с pH <6

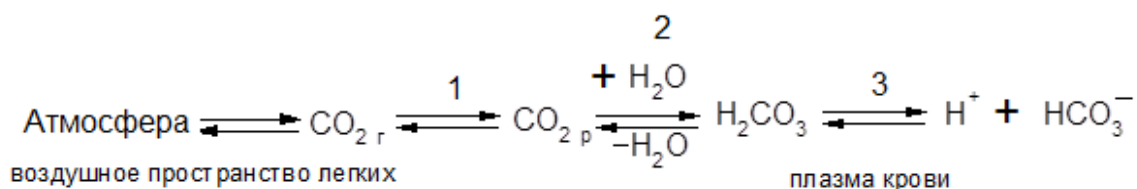
Наиболее важным буфером организма является гидрокарбонатная буферная система, обеспечивающая около 55% буферной емкости крови. Более того, эта система занимает центральное положение среди всех других важных механизмов гомеостаза ионов водорода, включая гемоглобиновую буферную систему (которая обеспечивает 35% буферной емкости крови), а также секрецию ионов водорода в почках.

Эта буферная система состоит из слабодиссоциированной угольной кислоты H_2CO_3 и ее соли $NaHCO_3$ (сопряженное основание), диссоциирующей практически полностью.

Особенность гидрокарбонатной буферной системы в том, что один из компонентов – угольная кислота H_2CO_3 образуется при взаимодействии растворенного в плазме CO_2 с водой:



Между CO_2 в альвеолах и гидрокарбонатным буфером в плазме крови, протекающей через капилляры легких, устанавливается цепочка равновесий:



Согласно цепочке равновесий содержание H_2CO_3 определяется концентрацией растворенного CO_2 , которая по закону Генри пропорциональна парциальному давлению CO_2 в газовой фазе: $[\text{CO}_2]_{\text{р}} = K_{\text{гп}}(\text{CO}_2)$. Выражение Гендерсона-Гассельбаха для гидрокарбонатного буфера принимает вид:

$$\text{pH} = 6,1 + \lg [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2],$$

где $\text{pK} = -\lg a_1 (\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,1$

Практически в крови измеряют парциальное давление углекислого газа CO_2 . Концентрацию растворенного в плазме CO_2 рассчитывают, умножая P_{CO_2} на константу растворимости CO_2 . Если CO_2 р выражено в килопаскалях (кПа), то константа равна 0,23, если в мм. рт. ст. – 0,03.

Поэтому, если P_{CO_2} выражено в кПа, уравнение приобретает следующую форму:

$$\text{pH} = 6,1 + \lg [\text{HCO}_3^-] / [\text{P}_{\text{CO}_2} \cdot 0,23]$$

Парциальное давление CO_2 в плазме крови в норме составляет ~ 5,3 кПа (40 мм.рт.ст.), что соответствует концентрации $\text{CO}_2 \sim 1,2$ ммоль/л. Поддержание постоянства этого уровня зависит от равновесия между высвобождением CO_2 в результате реакций обмена веществ и его потерями из организма через альвеолы.

В клетках почечных канальцев и в эритроцитах часть CO_2 задержанная легкими, используется для образования гидрокарбонат-ионов. Почки играют ведущую роль в поддержании постоянства концентрации бикарбонатов в циркулирующей крови. Эритроциты осуществляют тонкую регуляцию бикарбонатов в плазме крови.

При P_{CO_2} плазмы крови 5,3 кПа эти две ткани поддерживают в норме постоянную внеклеточную концентрацию гидрокарбонат-ионов 24 ммоль/л. Соотношение во внеклеточной жидкости $[\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2]$ (обе величины в ммоль/л) составляет 20:1. По уравнению Гендерсона–Гассельбаха это соотношение соответствует величине pH плазмы крови, равной 7,4:

$$\text{pH} = 6,1 + \lg 24 / 1,2 = 6,1 + \lg 20 = 6,1 + 1,3 = 7,4$$

Таким образом, активная реакция плазмы артериальной крови у здоровых людей соответствует pH= 7,40.

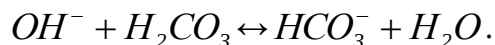
Это соотношение является важной биологической константой и позволяет сделать следующие выводы:

- а) при физиологическом значении pH буферная емкость гидрокарбонатной системы значительно больше по кислоте, чем по основанию, что обусловлено особенностями метаболизма нашего организма;
- б) при физиологическом значении pH CO_2 плазмы крови и эритроцитов находится преимущественно в виде HCO_3^- .

При попадании протонов в кровь равновесие реакций смещается в сторону повышения давления CO_2 в газовой фазе легких, поэтому лишний газ выдыхается.



При попадании же в плазму крови анионов гидроксила события происходят в обратной последовательности: увеличивается скорость диссоциации H_2CO_3 , что вызывает растворение в плазме крови некоторого дополнительного количества содержащегося в легких углекислого газа.



Таким образом, высокая интенсивность процесса дыхания может обеспечить достаточно быстрые сдвиги этих равновесий и компенсационного нарушения кислотно-основного равновесия в организме за 10-15 мин. Изменяющееся при этом соотношение $[HCO_3^-] / [CO_2]$ восстанавливается до нормы в течение 10-18 часов за счет изменения объема легочной вентиляции.

Таким образом, *гидрокарбонатный буфер является системой самого быстрого и эффективного реагирования*. Иначе говоря, *гидрокарбонатная буферная система особенно эффективно компенсирует действие веществ, увеличивающих кислотность крови*. К числу таких веществ, прежде всего, относят молочную кислоту HЛас, избыток которой образуется в результате интенсивной физической нагрузки. Этот избыток нейтрализуется в следующей цепочке реакций:



Таким образом, эффективно поддерживается нормальное значение pH крови при слабо выраженном сдвиге pH, обусловленным ацидозом.

В замкнутых помещениях часто испытывают удушье – нехватку кислорода, учащение дыхания. Однако удушье связано не столько с недостатком кислорода, сколько с избытком CO_2 .

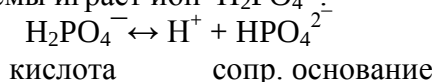
Гидрокарбонатный буфер является основной буферной системой плазмы крови, обеспечивающей около 55% от всей буферной емкости крови. Гидрокарбонатный буфер содержится также в эритроцитах, межклеточной жидкости и в почечной ткани.

Снижение соотношения $[HCO_3^-] / [CO_2] < 20$ является причиной **ацидоза**. Ацидоз может быть обусловлен повышенным образованием ионов водорода H^+ или усиленным выделением из организма гидрокарбонатов.

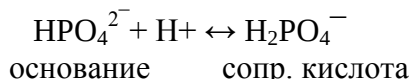
Повышение соотношения $[HCO_3^-] / [CO_2] > 20$ приводит к **алкалозу**.

Так как в плазме крови основную роль в связывании ионов H^+ играет *гидрокарбонат – анион*, его концентрация в плазме обуславливает *резервную щелочность крови*.

Фосфатная буферная система содержится как в крови, так и в клеточной жидкости других тканей, особенно в почках. В клетках она представлена KH_2PO_4 и K_2HPO_4 . В плазме крови и межклеточном пространстве NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 . Основную роль в механизме действия этой системы играет ион $H_2PO_4^-$:



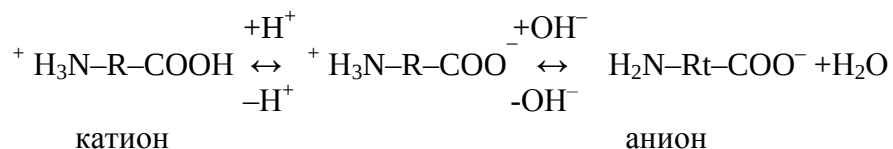
Увеличение концентрации H^+ приводит к сдвигу реакции влево, т.е. к образованию кислоты:



Фосфатный буфер имеет наибольшее значение в таких биологических жидкостях, как моча и соки пищеварительных желез. В крови роль сводится в основном к поддержанию постоянства и воспроизводства гидрокарбонатного буфера.

Белковые буферные системы. Изoeлектрическая точка (pI) – это значение pH, при котором белок электронейтрален.

При $pH > pI$ белка сопряженная кислотно-основная пара представлена молекулой белка, имеющей биполярно-ионное строение, и акцептором протонов – анионом белка, а при $pH < pI$ белка – молекулой белка и донором протонов – катионом белка.

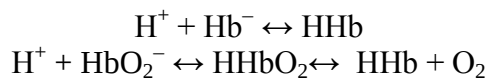


Основную часть белков плазмы составляют альбумины и глобулины, изоэлектрические точки которых лежат в слабокислой среде при значениях рН 4,9–6,3, поэтому в физиологических условиях при рН = 7,4 белки находятся преимущественно в виде аниона – акцептора протонов. В связи с этим буферная емкость по кислоте анионного буфера больше, чем по основанию. Так, например, для альбуминов буферная емкость по кислоте 10 ммоль/л, а для глобулинов – 3 ммоль/л. Из всех свободных аминокислот плазмы крови только гистидин имеет значение $pK_a = 6$, близкое к значению рН = 7,4, поэтому он обладает значительным буферным действием. Вклад остальных аминокислот очень мал. Роль белков плазмы крови в гомеостазе ионов водорода весьма мала.

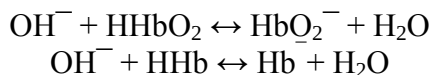
Благодаря белкам все клетки и ткани организма обладают определенным буферным действием. В связи с этим попадающее, например, на кожу человека небольшое количество кислоты или щелочи довольно быстро оказывается нейтрализованным.

Гемоглобиновая буферная система находится только в эритроцитах. Гемоглобиновая буферная система работает внутри эритроцитов и состоит из сопряженных кислотно-основных пар: HHb / Hb^- и $\text{HHbO}_2 / \text{HbO}_2^-$.

Оксигемоглобин является более сильной кислотой, чем гемоглобин ($pK_a(\text{HHb}) = 8,2$; $pK_a(\text{HHbO}_2) = 6,95$), поэтому избыток протонов будет в первую очередь связываться анионами гемоглобина:



Напротив, анионы гидроксила будут в первую очередь нейтрализоваться оксигемоглобином:



Таким образом, гемоглобиновая система крови играет значительную роль сразу в нескольких важнейших физиологических процессах организма: дыхании, транспорте кислорода в ткани и поддержании постоянства рН внутри эритроцитов, а в конечном итоге – в крови. Эта система эффективно функционирует только в сочетании с другими буферными системами крови.

Гемоглобиновая буферная система в организме эффективно функционирует только в сочетании с гидрокарбонатной системой. Образующийся при диссоциации более сильной кислоты HHbO_2 протон связывается в более слабую кислоту HHb , поэтому значение рН практически не изменяется. Взаимодействие HHbO_2 с HCO_3^- и (HbCO_2) приводит к образованию CO_2 , выдыхаемого легкими. При поступлении в эритроциты HCO_3^- для соблюдения электронейтральности происходит удаление из них хлорид-ионов. Образующаяся в тканях более сильная угольная кислота взаимодействует с сопряженными основаниями гемоглобинового буфера Hb^- и HbO_2^- . Образующийся при этом HHbO_2 легко распадается вследствие низкого парциального давления кислорода в тканях. Так как анионы HCO_3^- уходят в плазму крови, то для соблюдения электронейтральности в эритроциты поступают протолитически неактивные хлорид-анионы, что обуславливает в них менее щелочной характер среды (рН = 7,25) по сравнению с плазмой крови (рН = 7,4).

Действие всех буферных систем организма взаимосвязаны. Поступившие извне или образовавшиеся в процессе обмена веществ H^+ ионы связываются в слабодиссоциирующие соединения, поэтому в жидкостях организма содержится значительно меньше свободных ионов H^+ , чем поступает туда.

Однако при заболеваниях органов системы дыхания, кровообращения, печени, почек, при отравлениях, голодании, ожоговой болезни, неукротимой рвоте, изнуряющих поносах и т.д. может иметь место нарушение кислотно-основного равновесия. Оно может сопровождаться либо *увеличением концентрации ионов водорода в жидкостях организма* и такое состояние получило название **ацидоза**, либо уменьшением концентрации ионов водорода, и такое состояние получило название **алкалоза**.

Алкалоз и ацидоз

*Алкало́з (позднелат. *alkali* щелочь, от арабского *alquali* + -osis) - одна из форм нарушения кислотно-щелочного равновесия организма; характеризуется абсолютным или относительным избытком оснований, т.е. веществ, присоединяющих ионы водорода (протоны), по отношению к кислотам, отщепляющим их.*

Алкалоз может быть компенсированным или некомпенсированным в зависимости от значения pH — водородного показателя биологической среды (обычно крови), выражающего концентрацию водородных ионов. При компенсированном алкалозе pH крови удерживается в пределах нормальных величин (7,35—7,45), отмечаются лишь сдвиги в буферных системах и физиологических регуляторных механизмах. При некомпенсированном алкалозе pH превышает 7,45, что обычно связано со значительным избытком оснований и недостаточностью физико-химических и физиологических механизмов регуляции кислотно-щелочного равновесия.

*Ацидоз (от лат. *acidus* - кислый) - сдвиг* кислотно-щелочного равновесия в организме в сторону относительного увеличения количества анионов кислот, характеризуется абсолютным или относительным избытком кислот, т.е. веществ, отдающих ионы водорода (протоны), по отношению к основаниям, присоединяющим их.

Ацидоз может быть компенсированным и некомпенсированным в зависимости от значения pH — водородного показателя биологической среды (обычно крови), выражающего концентрацию водородных ионов. При компенсированном ацидозе pH крови смещается к нижней границе физиологической нормы (7,35). При более выраженном сдвиге в кислую сторону (pH менее 7,35) ацидоз считается некомпенсированным. Такой сдвиг обусловлен значительным избытком кислот и недостаточностью физико-химических и физиологических механизмов регуляции кислотно-щелочного равновесия.

Лабораторная работа

Колориметрическое определение буферной емкости растворов

Цель. Определить буферную емкость по кислоте ацетатного буфера визуальным методом.

Реактивы и оборудование:

1. Бюретки на 25 мл в штативе
2. Мерные колбы на 50 мл
3. 0.1 М раствор CH_3COOH
4. 0.1 М раствор CH_3COONa
5. Индикатор метиловый оранжевый
6. 0.2 М соляной кислотой

Ход работы

1. Для определения буферной емкости по кислоте налейте в колбу емкостью 50 мл по 5 мл 0.1 М растворов CH_3COOH и CH_3COONa (исследуемый раствор).
2. В другой колбе приготовьте контрольный раствор: смесь 1 мл 0.1 М CH_3COONa и 9 мл 0.1 М CH_3COOH . В обе колбы внесите по 3 капли индикатора - метиловый оранжевый.
3. Рассчитайте рН исследуемого и контрольного растворов.
4. Исследуемый раствор оттитруйте 0.2 М соляной кислотой до получения одинаковой окраски с контрольным раствором. Окраску сравнивайте на фоне белого экрана.
5. Рассчитайте рН оттитрованного раствора, исходя из объема израсходованной кислоты, сравните с рН контрольного и объясните полученное расхождение.
6. Рассчитайте буферную емкость по формуле

$$V_K = V_K C_K / V_{\text{БР}} \Delta \text{pH} ,$$

где V_K — объем HCl , пошедший на титрование исследуемого раствора, в мл; C_K — молярная концентрация раствора HCl в моль/л; $V(\text{БР})$. — объем буферного раствора, в мл, ΔpH — разность рН исследуемого раствора до и после титрования.

Как изменится буферная ёмкость при разведении буферов? Изменится ли при этом рН? Сформулируйте выводы из опыта, основанные на наблюдениях.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Контрольные вопросы:

1. Буферные системы, их классификация.
2. Расчет рН кислотных и основных буферных растворов.
3. Механизм действия буферных систем: гидрокарбонатной, гемоглобиновой, фосфатной, белковой.

4. Буферная емкость.
5. Объясните, почему большинство буферных систем организма имеет буферную емкость по кислоте больше, чем по основанию
6. Патологические явления: ацидоз и алкалоз
7. Какое химическое равновесие поддерживают в организме буферные системы?
8. Какая буферная система вносит максимальный относительный вклад в поддержание протолитического гомеостаза во внутренней среде эритроцитов?

Обучающие тесты и задачи.

1. Какие из кислотно-основных пар обладают буферными свойствами?

а) Cl^-/HCl ; б) $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_3$; в) $\text{HSO}_4^-/\text{H}_2\text{SO}_4$; г) $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$; д) $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$?

1) все 2) а, б, в 3) г, д 4) в, г, д

Решение: Механизм действия буферных систем заключается в том, что сопряжённое основание слабой кислоты или слабое основание акцептируют протон, образуя при этом слабую кислоту или сопряжённую кислоту слабого основания, степень диссоциации которых очень мала, а сам процесс диссоциации подавляется за счёт увеличения концентрации этих компонентов в буферной системе. Сопряжённое основание сильной кислоты не может связать протон, т.к. степень диссоциации образующейся сильной кислоты приближается к 100% и свободный протон существенно изменяет кислотность раствора. Т.о. сильные кислоты HCl , HNO_3 и H_2SO_4 не могут входить в состав буферных систем. **Ответ:** 3

2. При одинаковых концентрациях компонентов буферная емкость:

- 1) максимальна, т.к. $\text{pH} = \text{pKa}$
- 2) максимальна, т.к. $\text{pH} > \text{pKa}$
- 3) минимальна, т.к. $\text{pH} = \text{pKa}$
- 4) буферная емкость не зависит от соотношения концентраций компонентов

Решение: Максимальную буферную ёмкость системы имеют при равных количествах сопряжённого основания и кислоты, т.к. в этом случае при добавлении небольших количеств кислот и оснований соотношение количеств компонентов буферной системы незначительно отклонится от единицы. Согласно уравнению Гендерсона-Гассельбаха при соотношении количеств компонентов системы, равном единице, $\text{pH} = \text{pKa}$, следовательно, и максимальную буферную ёмкость система будет иметь при $\text{pH} = \text{pKa}$. **Ответ:** 1

3. Максимальной буферной ёмкостью при физиологическом значении pH обладает кислотно-основная сопряжённая пара:

- 1) $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ($\text{pKa}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,1$)
- 2) $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{pKa}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,8$)
- 3) $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ ($\text{pKa}(\text{HPO}_4^{2-}) = 12,3$)

Решение:

Максимальной буферной ёмкостью система обладает при $\text{pH} = \text{pKa}$. Т.к. к физиологическому значению pH наиболее приближено значение $\text{pKa}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,8$, следовательно, максимальной буферной ёмкостью и будет обладать система $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$. **Ответ:** 2

4. При $pH > pI$ глицин образует сопряженную кислотно-основную пару:

- 1) $^+NH_3-CH_2-COO^- / NH_2-CH_2-COO^-$
- 2) $^+NH_3-CH_2-COO^- / ^+NH_3-CH_2-COOH$
- 3) $^+NH_2-CH_2-COOH / NH_2-CH_2-COO^-$
- 4) $NH_2-CH_2-COO^- / NH_3-CH_2-COOH$

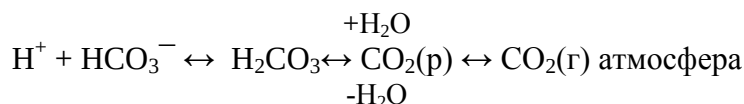
Решение: При $pH = pI$ молекула глицина электронейтральна и существует в виде биполярного иона $^+NH_3-CH_2-COO^-$. В щелочной среде при $pH > pI$ протекает реакция согласно уравнению:

$^+NH_3-CH_2-COO^- + OH^- = NH_2-CH_2-COO^- + H_2O$, следовательно, при $pH > pI$ молекула глицина существует в виде аниона. **Ответ:** 1

5. При поступлении в кровь кислотных продуктов метаболизма содержание CO_2 в плазме крови: 1) уменьшается 2) увеличивается 3) не изменяется

Решение:

Между CO_2 в альвеолах и гидрокарбонатным буфером в плазме крови, протекающей через капилляры легких, устанавливается равновесие:



При поступлении в кровь кислот равновесие согласно принципу Ле-Шателье смещается вправо, увеличивается концентрация растворенного в плазме крови CO_2 , избыток которого выводится из организма. **Ответ:** 2

Задача 1. К 2 л 0,1 М раствора CH_3COOH прибавили 49,2 г CH_3COONa . Рассчитайте pH полученного буферного раствора ($K_d(CH_3COOH) = 1,75 \times 10^{-5}$).

Дано:

$V(\text{раствора}) = 2 \text{ л}$

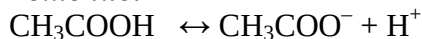
$C_M(CH_3COOH) = 0,1 \text{ моль/л}$

$m(CH_3COONa) = 49,2 \text{ г}$

$K_d(CH_3COOH) = 1,75 \times 10^{-5}$

$pH - ?$

Решение:



1. Рассчитывают концентрацию ацетата натрия в растворе:

$$C_M(CH_3COONa) = m(CH_3COONa) / M(CH_3COONa) \times V = 49,2 / 82 \times 2 = 0,3$$

2. Рассчитывают pH ацетатного буферного раствора:

$$pH = -\lg K_d + \lg [CH_3COOH] / [CH_3COONa] = -\lg 1,75 \times 10^{-5} + \lg 0,3 / 0,1 = 4,75 + 0,48 = 5,23.$$

Ответ: $pH = 5,23$

Задача 2. Чему равен pH буферного раствора, содержащего в 1 л по 0,1 моль NH_4OH и NH_4Cl ($pK(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,75$)? Как изменится pH при разбавлении раствора водой в 10 раз?

Дано:

$$C_M(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$C_M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$V(\text{раствора}) = 1 \text{ л}$$

$$pK(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,75$$

$$pH_1 - ? \quad pH_2 - ?$$

Решение:

1. Рассчитывают pH_1 исходного раствора:

$$pH_1 = 14 - pK(\text{NH}_4\text{OH}) - \lg [\text{NH}_4\text{Cl}] / [\text{NH}_4\text{OH}] = 14 - 4,75 - \lg 0,1/0,1 = 9,25$$

2. Рассчитывают pH_2 раствора после разбавления. При разбавлении раствора в 10 раз концентрации соли и основания уменьшаются также в 10 раз:

$$pH_2 = 14 - 4,75 - \lg 0,010,01 = 9,25^*$$

Ответ: $pH_1 = 9,25$; $pH_2 \approx 9,25$.

***Примечание:** в действительности, величина pH при разбавлении несколько меняется (в нашем случае возрастает приблизительно на 0,07 единицы, что зависит от изменения коэффициентов активности ионов в связи с уменьшением ионной силы раствора при разбавлении).

Задача 3. Чтобы изменить pH на единицу, к 10 мл ацетатного буферного раствора потребовалось добавить 0,52 мл 1М раствора NaOH. Найти буферную емкость по щелочи (моль/л $\times$ ед.pH) данного буферного раствора.

Дано:

$$\Delta pH = 1$$

$$V(\text{б.р.}) = 10 \text{ мл} = 0,01 \text{ л}$$

$$C_M(\text{NaOH}) = 1 \text{ моль/л}$$

$$V(\text{щелочи}) = 0,52 \text{ мл} = 0,52 \times 10^{-3} \text{ л}$$

$$\text{Восн.} - ?$$

Решение:

Буферную емкость по щелочи можно определить по формуле:

$$\text{Восн.} = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) / \Delta pH \cdot V(\text{б.р.}) = 1 \times 0,52 \cdot 10^{-3} / 1 \times 0,1 = 0,052 \text{ моль/л.ед. pH};$$

$$(C_n(\text{NaOH}) = C_M(\text{NaOH}))$$

Ответ: 0,052 моль/л $\times$ ед. pH

Задача № 4. К 100 мл крови для изменения pH от 7,36 до 7,00 надо добавить 3,6 мл соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л. Какова буферная емкость крови по кислоте?

Дано:

$$pH_1 = 7,36$$

$$pH_2 = 7,00$$

$$V(\text{HCl.}) = 3,6 \text{ мл}$$

$$C_M(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$\text{Вкисл.} - ?$$

Решение: Буферная емкость (В) определяется числом моль эквивалентов сильной кислоты или щелочи, которое надо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить величину его pH на единицу:

$$B = n_{\text{экв к-ты(щел.)}} / \Delta \text{pH } V_{\text{р-ра}}; \quad f_{\text{эк}}(\text{HCl}) = 1, \text{ поэтому:}$$

$$n(\text{HCl}) = n_{\text{экв.}}(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$B = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль} / 0,36 \cdot 0,1 \text{ моль} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Ответ: буферная емкость по кислоте составляет 0,01 моль/л.

Задача 5. К 16 мл 0,1 М раствора Na_2HPO_4 прибавили 40 мл 0,04 М раствора NaH_2PO_4 . Определите:

- а) pH полученного буферного раствора ($K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,2 \times 10^{-8}$;
- б) как изменится pH этого раствора при добавлении к нему 6 мл 0,1М раствора HCl;
- в) можно ли приготовить фосфатный буферный раствор с pH=8,5.

Дано:

$$C_{\text{М}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$V(\text{р-ра } \text{Na}_2\text{HPO}_4) = 16 \text{ мл}$$

$$C_{\text{М}}(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,04 \text{ моль/л}$$

$$V(\text{р-ра } \text{NaH}_2\text{PO}_4) = 40 \text{ мл}$$

$$C_{\text{М}}(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$V(\text{р-ра } \text{HCl}) = 6 \text{ мл}$$

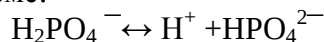
$$K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 1,6 \times 10^{-7}$$

$$\text{а) pH} - ? \text{ б) } \Delta \text{pH} - ?$$

Решение:

а) Рассчитывают pH фосфатного буферного раствора.

В фосфатном буферном растворе роль кислоты выполняет ион H_2PO_4^- , диссоциирующий по схеме:



Так как константа диссоциации этого процесса мала, можно считать, что концентрация H_2PO_4^- равна концентрации NaH_2PO_4 , а концентрация HPO_4^{2-} равна концентрации Na_2HPO_4 . Тогда:

$$\text{pH} = -\lg K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + \lg [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

Необходимо учесть, что при смешивании двух растворов исходные концентрации компонентов изменяются. Новые концентрации можно рассчитать по формуле:

$$C_{\text{исх.}} \times V_{\text{исх.}} = C_{\text{кон.}} \times V_{\text{кон.}}$$

Тогда новая концентрация NaH_2PO_4 будет равна:

$$[\text{NaH}_2\text{PO}_4] = C_{\text{М}}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)_{\text{исх.}} \times V(\text{р-ра } \text{NaH}_2\text{PO}_4) / V(\text{буферного раствора})$$

Конечная концентрация Na_2HPO_4 будет равна:

$$[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = C_{\text{М}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4)_{\text{исх.}} \times V(\text{р-ра } \text{Na}_2\text{HPO}_4) / V(\text{буферного раствора})$$

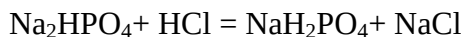
$$C_{\text{М}}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)_{\text{исх.}} \times V(\text{р-ра } \text{NaH}_2\text{PO}_4) = n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,040 \times 0,04 = 0,0016$$

$$C_{\text{М}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4)_{\text{исх.}} \times V(\text{р-ра } \text{Na}_2\text{HPO}_4) = n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,016 \times 0,1 = 0,0016$$

$$\text{Тогда } [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) \times V(\text{буф. р-ра}) / n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) \times V(\text{буф.р-ра}) = n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) / n(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$$

Отсюда: $pH = -\lg 6,2 \times 10^{-8} + \lg n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) / n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 7,21 + \lg 0,0016/0,0016 = 7,21 + \lg 1 = 7,21$

б) Рассчитывают изменение pH при добавлении к буферному раствору раствора HCl. При добавлении 6 мл 0,1 М раствора HCl (что составляет 0,0006 моль), добавленная кислота прореагирует с 0,0006 моль Na_2HPO_4 с образованием 0,0006 моль NaH_2PO_4 :



Тогда количество Na_2HPO_4 уменьшится на 0,0006 моль:

$$n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,0016 - 0,0006 = 0,0010$$

А количество NaH_2PO_4 увеличится на 0,0006 моль:

$$n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,0016 + 0,0006 = 0,0022$$

Отсюда: $pH = -\lg 6,2 \times 10^{-8} + \lg n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) / n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 7,21 + \lg 0,0010 / 0,0022 = 6,86$
 $\Delta pH = 7,21 - 6,86 = 0,35$

в) Приготовить фосфатный буферный раствор с $pH = 8,5$ невозможно, так как зона эффективного действия буферной системы определяется соотношением $\Delta pH = pK \pm 1$. Для фосфатного буферного раствора $pK = 7,21$, и зона эффективного буферного действия лежит в интервале $pH 6,21, 8,21$

Ответ : а) $pH = 7,21$; б) уменьшится на 0,35 ед. pH; в) невозможно

ЗАДАЧИ

1. Вычислить pH ацетатного буфера, состоящего из 50мл 0,1Н раствора CH_3COOH и 40мл 0,15Н раствора CH_3COONa ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$). ($pH = 4,947$).
2. Вычислить pH аммиачного буфера, состоящего из 60мл 0,1Н раствора NH_4Cl и 30мл 0,2Н раствора NH_4OH ($K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$). ($pH = 9,25$).
3. Как изменится pH ацетатного буфера, состоящего из 50мл 0,1Н раствора CH_3COONa и 80мл 0,1Н раствора CH_3COOH ($K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$), при добавлении к нему 10 мл 0,1Н раствора NaOH. ($\Delta pH = 0,13$)
4. Как изменится pH аммиачного буфера, состоящего из 30 мл 0,15Н раствора NH_4OH ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$) и 40мл 0,1Н раствора NH_4NO_3 , при добавлении к нему 5мл 0,1Н раствора HNO_3 . ($\Delta pH = 0,1$)
5. Вычислить буферную емкость гидрокарбонатного буфера, который состоит из 70мл 0,1Н раствора H_2CO_3 ($K_d = 3,3 \cdot 10^{-7}$) и 50мл 0,1Н раствора NaHCO_3 , если на титрование 5мл этого буфера ушло 4,8мл 0,1Н раствора NaOH. (буферная емкость по щелочи 0,05моль · экв / ед. pH)
6. Вычислить буферную емкость аммиачного буфера, который состоит из 40мл 0,1Н раствора NH_4OH ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$) и 30 мл 0,2Н раствора NH_4Cl , если на титрование 7 мл его расходуется 5,5 мл 0,1Н раствора HCl. (буферная емкость по кислоте 0,017моль · экв/ед pH)
7. Вычислить буферную емкость сыворотки крови по кислоте, если на титрование 5мл ее ушло 7,5 мл 0,1Н раствора HCl. (буферная емкость по кислоте 0,05 моль · экв/ед pH)

Тесты

1. Оцените истинность утверждений:

- 1) протолитическая буферная система содержит как минимум два компонента
- 2) в буферных системах крови ионы HCO_3^- ; HPO_4^{2-} выступают в роли сопряженных оснований

3) изменение кислотно-основного состояния организма (КОС) в сторону уменьшения концентрации ионов водорода и увеличения щелочного резерва крови называется алкалозом

- а) верно
- б) неверно

5. *Какие растворы называют буферными?*

- а) растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление
- б) растворы, сохраняющие рН примерно постоянным при добавлении кислоты, щелочи или разбавлении
- в) растворы, содержащие кислотно-основную сопряженную пару
- г) растворы, имеющие одинаковые температуры кипения и замерзания

6. *В основе действия буферных систем лежит реакция:*

- а) окисления-восстановления
- б) комплексообразования
- в) нейтрализации
- г) гидролиза

7. *Какие свойства может проявлять NaH_2PO_4 в буферных системах?*

- а) кислоты
- б) и кислоты, и основания
- в) основания
- г) окислителя
- д) восстановителя

8. *Перечислите основные буферные системы живого организма:*

- а) ...
- б) ...
- в) ...
- г) ...

9. *Кислотно-основное равновесие в плазме крови обеспечивается следующими буферными системами:*

- а) гемоглобиновая
- б) ацетатная
- в) гидрокарбонатная
- г) белковая
- д) гидрофосфатная
- е) аммонийная

10. *Какие из приведенных ниже буферных смесей участвуют в поддержании рН крови?*

- а) $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$
- б) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4^+$
- в) $\text{Hb}^-, \text{Hb}^- \cdot \text{O}_2 / \text{HHb}, \text{HHb} \cdot \text{O}_2$
- г) $\text{HCOO}^- / \text{HCOOH}$

11. *Какие факторы влияют на величину рН буферной смеси:*

- а) добавление $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
- б) константа диссоциации кислоты (основания)

- в) температура
- г) соотношение концентраций компонентов

12. Какие факторы влияют на величину буферной емкости:

- а) соотношение концентраций компонентов
- б) добавление $C_6H_{12}O_6$
- в) концентрация компонентов
- г) разбавление

13. Какие буферные системы поддерживают постоянство pH крови человека:

- а) фосфатная
- б) гидрокарбонатная
- в) ацетатная
- г) белковая
- д) гемоглобиновая

14. Какая из буферных систем вносит основной вклад в величину буферной емкости эритроцитов:

- а) фосфатная
- б) гидрокарбонатная
- в) ацетатная
- г) белковая
- д) гемоглобиновая

15. Значения pH буферных растворов при добавлении небольших количеств кислот и оснований:

- а) сохраняются постоянными, т.к. добавляемые катионы водорода и анионы гидроксидов связываются соответственно акцепторами и донорами протонов буферной системы
- б) сохраняются примерно постоянными до тех пор, пока концентрации компонентов буферных систем будут превышать концентрации добавляемых ионов
- в) изменяются, т.к. изменяются концентрации кислот и оснований в системе

16. Какие из перечисленных сопряженных кислотно-основных пар обладают буферными свойствами:

- а) $HCOO^-/HCOOH$
- б) CH_3COO^-/CH_3COOH
- в) NO_3^-/HNO_3
- г) HCO_3^-/CO_2
- д) $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$

1) все; 2) а, б, г, д; 3) б, г, д; 4) б, г

17. Фосфатная буферная система содержит в организме кислотно-основные сопряженные пары:

- а) H_3PO_4 – кислота, $H_2PO_4^-$ – сопряженное основание
- б) $H_2PO_4^-$ – кислота, HPO_4^{2-} – сопряженное основание
- в) HPO_4^{2-} – кислота, PO_4^{3-} – сопряженное основание
- г) H_3PO_4 – кислота, PO_4^{3-} – сопряженное основание

18. Выберите те утверждения, которые верно описывают биологическую роль бикарбонатной буферной системы:

- а) при избытке CO_2 , растворенного в плазме крови наблюдается ацидоз
- б) при избытке CO_2 , растворенного в плазме крови наблюдается алкалоз
- в) буферная емкость бикарбонатной буферной системы выше по кислоте, чем по щелочи
- г) буферная емкость бикарбонатной буферной системы выше по щелочи, чем по кислоте
- д) бикарбонатная буферная система является эффективным физиологическим буфером вблизи рН, равным 7,4
- е) бикарбонатная буферная система наиболее значима в плазме крови
- ж) бикарбонатная буферная система имеет преимущественное значение в клеточном секторе

19. Выберите те утверждения, которые верно описывают биологическую роль фосфатной буферной системы:

- а) Фосфатная буферная система имеет преимущественное значение в клеточном секторе
- б) Фосфатная буферная система наиболее значима в плазме крови
- в) Буферные основания представлены в основном калийными солями фосфорной кислоты
- г) В крови роль фосфатного буфера сводится в основном к поддержанию постоянства и воспроизводства бикарбонатного буфера
- д) В крови роль фосфатного буфера сводится в основном к поддержанию постоянства и воспроизводства белкового буфера
- е) Фосфатный буфер имеет наибольшее значение в таких биологических жидкостях, как моча и соки пищеварительных желез

Хронометраж:

2 часового занятия:

Организационный момент – 3 мин.

Опрос – 20 мин.

Пояснения к выполнению работы – 20 мин.

Выполнение и оформление работы – 47 мин.

1 часового занятия:

Изложение нового материала – 40 мин.

Проверка работ и задание на дом – 5 мин.

.

Литература:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Учеб. для мед. спец. вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др. Под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высш. шк., 1993.
2. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. Пособие для студентов мед. спец. вузов / Ю.А. Ершов, А.М. Кононов, С.А. Пузаков и др.; под ред. Ю.А. Ершова, В.А. Попкова. – М.: Высш. шк., 1993.
3. Учебно-методическое пособие для аудиторной и внеаудиторной самостоятельной работы студентов 1 курса медицинского вуза «Учение о растворах. Протолитические и гетерогенные равновесия» / Т.Н. Литвинова, Е.Г. Кириллова; под ред. Т.Н. Литвиновой. Краснодар 2009
4. Учебно-методическое пособие для студентов медицинских вузов РБ «Основы биофизической и коллоидной химии»/ Е.В. Барковский, С.В.Ткачев, Л.И. Пансевич, Т.В. Латушко, О.П. Болбас. Минск, 2008

Занятие. Растворы ВМС. Определение вязкости с помощью вискозиметра.

Цель работы: Рассмотреть характеристику и свойства высокомолекулярных соединений. Изучить вязкость и факторы от которых она зависит. Изучить устройство вискозиметра. Приобрести начальные умения в определении вязкости некоторых веществ с помощью вискозиметра.

Цель деятельности студентов на занятии:

Студент должен знать:

- а) Определение ВМС.
- б) Свойства ВМС.
- в) Вязкость и факторы от которых она зависит.

Студент должен уметь:

- а) Уметь пользоваться вискозиметром Оствальда.
- б) Определять вязкость раствора с помощью капиллярного вискозиметра.
- в) Объяснять влияния концентрации, температуры и рН раствора на величину вязкости.

Теоретическая часть

Высокомолекулярные соединения и их растворы

Высокомолекулярные соединения (ВМС) – вещества, обладающие молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов атомных единиц масс. Такие огромные по размеру молекулы называют *макромолекулами*. Размеры макромолекул ВМС могут достигать 1000 нм, т. е. соизмеримы с размерами частиц в средне- и высокодисперсных системах. Для ВМС часто применяют термин «полимер» (от греч. *polymēres* – состоящий из многих частей, многообразный).

Классификация ВМС

Отметим несколько признаков классификации ВМС.

По происхождению различают:

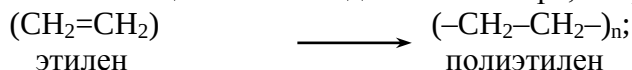
1) ВМС природного происхождения, или биополимеры, например, белки (желатин, казеин, коллаген), нуклеиновые кислоты (полинуклеотиды – ДНК, РНК), полисахариды (крахмал, целлюлоза), природные смолы (натуральный каучук);

2) синтетические ВМС получают в результате химического синтеза. В пищевой промышленности применяют различные упаковочные материалы – пленки, пакеты, посуду, изготовленные из синтетических ВМС: полиэтилена $[-CH_2-CH_2-]_n$, полипропилена $[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$, поливинилхлорида $[-CH_2-CHCl-]_n$, полистирола $[-CH_2-C(C_6H_5)H-]_n$.

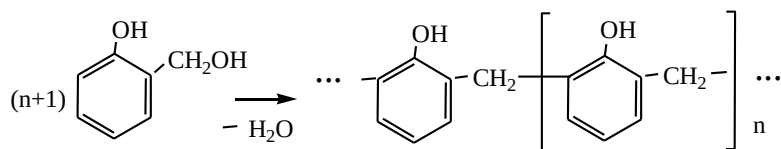
В качестве исходных веществ для получения полимеров используют низкомолекулярные ненасыщенные или полифункциональные соединения – мономеры.

Методы синтеза основаны на двух типах реакций:

1) полимеризация – соединение молекул мономера с образованием макромолекул, по элементному составу не отличающихся от исходного мономера, например,



2) поликонденсация – соединение одинаковых или различных молекул, сопровождающееся выделением низкомолекулярных побочных продуктов, например,



фенолформальдегидные смолы

По строению полимерной цепи различают:

1) линейные полимеры (рис. 1, а) образуются при полимеризации бифункциональных молекул (полиэтилен, натуральный каучук). Линейные полимеры способны образовывать высокопрочные волокна и пленки, обладают упругостью, образуют растворы высокой вязкости;

2) разветвленные полимеры (рис 1, б) имеют боковые ответвления от основной цепи, число, длина и взаимное расположение которых могут меняться в широких пределах, оказывая существенное влияние на свойства полимера (амилопектин крахмала).

3) пространственные (сшитые) полимеры (рис 2.7, в) обычно состоят из макромолекулярных цепей, соединенных между собой либо непосредственно при помощи поперечных химических связей, либо при помощи «мостиков», представляющих собой отдельные атомы или группы атомов (фенолформальдегидные смолы, эбонит). Вследствие наличия прочных химических связей между цепями, сетчатые полимеры менее эластичны, обладают высокой твердостью и не могут быть переведены в жидкое состояние без разрушения структуры.



а

б

в

Рис. 1 Структура макромолекул ВМС: а – линейная;

Разветвленные и пространственные полимеры образуются при функциональности мономера больше двух.

По способности к электролитической диссоциации полимеры подразделяются на неэлектролиты и полиэлектролиты (поликислоты, полиоснования, полиамфолиты).

Особенности строения полимеров

Основные особенности строения ВМС, определяющие их свойства, обусловлены наличием двух видов связи – очень прочных химических, соединяющих атомы в полимерной цепи, и менее прочных межмолекулярных, возникающих за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей и соединяющих между собой макромолекулы.

Вторая особенность строения полимеров связана с гибкостью цепей и свободой вращения их звеньев, благодаря чему макромолекула может принимать различные конформации. *Конформациями* называют пространственные энергетически неравноценные формы молекул, возникающие при повороте отдельных звеньев без разрыва химических связей. В результате макромолекулы ВМС могут свертываться в клубки и даже глобулы, выпрямляться и укладываться в ориентированные структуры – пачки. Чем длиннее полимерные цепи и выше их гибкость, тем больше число конформаций, которые они могут принять в растворе. Легкость перехода зависит от гибкости цепей, которая снижается с увеличением числа полярных групп, ростом плотности пространственной сетки (матрицы), уменьшением температуры.

Важным свойством полимеров, связанным с их строением, является пластичность. *Пластичность* – это свойство твердых тел необратимо изменять свои размеры и форму под действием механических нагрузок. Благодаря пластичности возможна переработка полимерных материалов – вытягивание нитей, пленок, формование различных изделий. Увеличение числа полярных групп в молекуле ВМС приводит к снижению пластичности. Для повышения пластичности применяются пластификаторы, которые, внедряясь в межмолекулярное пространство между цепями и пачками, расслабляют межмолекулярные связи.

Физические состояния полимеров

Полимеры не могут быть ни истинно твердыми, ни газообразными. Поэтому к ним более применимо понятие фазового (а не агрегатного) состояния, где фаза рассматривается как соответствующая структура с характерным взаимным расположением молекул. Полимеры могут существовать в кристаллическом и аморфном фазовом состоянии, причем последнее является для них наиболее типичным.

Для аморфного полимера различают три физических состояния – стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. Каждое физическое состояние характеризуется определенным комплексом деформационных свойств, знание которых очень важно как при переработке полимеров, так и при эксплуатации изделий из них. Переходы из одного состояния в другое протекают постепенно в определенном интервале температур.

При понижении температуры до некоторого значения, называемого температурой стеклования, полимер переходит в стеклообразное состояние, при котором его макромолекулы лишены подвижности. В стеклообразном состоянии полимер может подвергаться достаточно высоким деформациям, поскольку фиксируется только часть

сегментов макромолекулы, а другая часть при этом сохраняет некоторую свободу перемещения.

При повышении температуры наблюдается высокоэластичное состояние, которое характеризуется относительно высокой степенью подвижности сегментов макромолекул. В высокоэластическом состоянии деформация носит обратимый характер, так как время действия внешней механической нагрузки мало по сравнению со временем, необходимым для принятия макромолекулой равновесной для данных условий конформации.

При дальнейшем повышении температуры происходит переход в вязкотекучее состояние, при котором полимер представляет собой жидкость и способен необратимо течь под воздействием сравнительно небольших внешних напряжений. При течении происходит перемещение целых макромолекул относительно друг друга. Деформация в вязкотекучем состоянии может развиваться бесконечно и носит необратимый характер.

Многие полимеры при понижении температуры переходят из жидкого в кристаллическое фазовое состояние. Кристаллизация протекает в результате фиксации положения отдельных сегментов и возникновения элементов дальнего трехмерного порядка в их расположении. Так, полиэтилен, полипропилен, натуральный каучук, отдельные эфиры целлюлозы, полиамиды могут образовывать микроскопические кристаллы.

Свойства растворов ВМС

Растворение ВМС является самопроизвольным процессом и приводит к уменьшению свободной энергии системы. Поэтому растворы ВМС являются термодинамически устойчивыми и не требуют присутствия стабилизаторов. Более того, растворы ВМС сами часто используются как стабилизаторы.

Свойства растворов ВМС во многом определяются размером и видом конформаций макромолекул. Растворы с развернутыми макромолекулами являются истинными и не проявляют коллоидно-химических свойств. В частности, интенсивность рассеяния света такими растворами мала и почти не отличается от интенсивности светорассеяния растворами низкомолекулярных веществ. При сворачивании макромолекул в клубки и глобулы растворы переходят в коллоидное состояние. В них каждая макромолекула становится микрофазой, а растворы проявляют практически все свойства, присущие высокодисперсным системам. Интенсивность рассеяния света такими растворами становится намного выше и усиливается с ростом плотности упаковки полимерных молекул.

При определенных условиях в растворах ВМС, так же как и у золей, можно наблюдать укрупнение частиц – коагуляцию, которая может протекать в форме высаливания или застудневания.

Высаливание происходит при добавлении к раствору ВМС электролитов и сопровождается образованием хлопьевидного осадка. Механизм его заключается в сольватации (гидратации) ионов электролита, за счет чего от ВМС оттягивается вода. При высокой концентрации электролита раствор по количеству полимера становится пересыщенным, и ВМС выпадает в осадок. Высаливающее действие электролита проявляется тем сильнее, чем больше степень гидратации его ионов, т. е. чем выше его способность десольватировать макромолекулы ВМС. Причем коагуляцию растворов ВМС вызывают оба иона добавленного электролита.

Высаливающим действием обладают не только соли, но также все вещества, способные взаимодействовать с растворителем и понижать растворимость ВМС. Например, хорошо высаливают желатин из водных растворов ацетон и спирт, так как они легко связываются с водой и тем самым дегидратируют частицы желатина.

Высаливание применяют во многих технологических процессах (в мыловарении, при выделении красок и канифоли, в производстве искусственных волокон).

Следствием укрупнения макромолекул в растворах ВМС часто является застудневание последних. При этом осадка не образуется, а вся система, утрачивая текучесть, переходит в особое промежуточное состояние – студень.

В растворах ВМС при изменении температуры или pH или при введении низкомолекулярных веществ иногда наблюдается явление коацервации (от латинского *coacervatio* – собирание в кучу, накопление), заключающееся в разделении системы на две фазы, из которых одна представляет собой раствор высокомолекулярного вещества в растворителе, а другая – раствор растворителя в высокомолекулярном веществе. Раствор, более богатый высокомолекулярным веществом, обычно выделяется в виде мельчайших капель, его обычно называют *коацерватом*. Последующее слияние этих капель может привести к разделению системы на два слоя с четкой границей раздела между ними.

Растворы ВМС обладают высокой вязкостью даже при низких концентрациях. Связано это с наличием в системе длинных гибких макромолекул. Вязкость растворов ВМС зависит не только от концентрации полимера, природы растворителя и температуры, но и от размеров молекул, их конформационных состояний, а также от условий измерения.

Вязкость растворов ВМС

Вязкость жидкости можно определить как сопротивление жидкости передвижению одного её слоя относительно другого. Любое перемещение одной части жидкости относительно другой тормозится силами притяжения между её элементами.

Иначе говоря, вязкость жидкости характеризует внутреннее трение, возникающее при перемещении слоев жидкости относительно друг друга.

Основы теории вязкости.

При *теоретическом рассмотрении вязкости* жидкость представляется в виде бесструктурной непрерывной среды. Если приложить силу к жидкости, она начинает течь. *Для жидкостей* характерны два основных типа течения: *ламинарное* и *турбулентное*. *Ламинарным* называют течение жидкости в виде параллельных слоев, не перемешивающихся между собой. Такое течение существует до тех пор, пока величина градиента скорости не слишком велика. При *увеличении градиента скорости* слои жидкости образуют завихрения и перемешиваются. В таких случаях *ламинарный поток* переходит в *турбулентный* и ситуацию трудно трактовать как теоретически, так и экспериментально. Рассматриваемые нами закономерности вязкости будут относиться только к ламинарному режиму течения.

Рассмотрим два примыкающих объемных элемента какой-то жидкости. Если один из объемных элементов перемещается относительно другого под действием внешней силы, то между ними возникают силы, которые будут препятствовать такому перемещению, стараясь вернуть объемные элементы в их положение равновесия. Эта препятствующая сила называется силой (F) внутреннего трения (сопротивления).

Предположим, что один из объемных элементов жидкости движется со скоростью dv относительно второго элемента. Можно ожидать, что сила трения будет пропорциональна относительной скорости dv и площади контакта S между соседними элементами объема. Она будет обратно пропорциональна расстоянию dx между центрами этих элементов. Константа пропорциональности, связывающая силу трения и эти переменные, называется коэффициентом вязкости или просто *вязкостью* η . Обозначив силу трения через F , получим:

$$F = \eta \times dv/dx \times S \quad (13.6)$$

Это определение вязкости первоначально дал Ньютон. Оно является микроскопическим, выраженным через величины, которые нельзя измерить.

Единицей вязкости служит ньютон-секунда на квадратный метр ($\text{Н} \times \text{с}/\text{м}^2$) или паскаль-секунда ($\text{Па} \times \text{с}$); раньше за единицу вязкости принимали пуаз: 1 пуаз = 0,1 $\text{Па} \times \text{с}$.

Особенности вязкости растворов полимеров.

Вязкость растворов характеризует меру сопротивления среды движению. Вязкость растворов, содержащих макромолекулы, обычно выше вязкости растворов НМС при тех же концентрациях. Это обусловлено тем, что цепь макромолекул располагается во многих слоях жидкости и, сшивая их за счет межмолекулярных взаимодействий, препятствует перемещению относительно друг друга. Зависимость вязкости растворов биополимеров от концентрации, температуры, давления не подчиняется обычным закономерностям.

По характеру вязкого течения жидкостные дисперсные системы делятся на две группы: 1) бесструктурные системы (ньютоновские), частицы которых более или менее свободны и почти не взаимодействуют друг с другом (растворы низкомолекулярных веществ, разбавленные эмульсии, суспензии и золи); 2) структурированные системы (неньютоновские) — содержат частицы, взаимодействующие друг с другом и с дисперсионной средой (растворы ВМС, концентрированные эмульсии и суспензии). Системы первой группы подчиняются законам Пуазейля и Ньютона: количество жидкости, протекающей через капилляр в единицу времени, изменяется прямо пропорционально давлению, а коэффициент вязкости является величиной постоянной и не зависит от градиента скорости или давления, приложенного к капиллярному вискозиметру. *Структурированные системы* не подчиняются законам Пуазейля и Ньютона. Вычисленная по соответствующему уравнению вязкость таких систем имеет переменное значение и является функцией градиента скорости. У таких систем, чем выше давление, под которым происходит истечение жидкости по капилляру, тем больше скорость истечения, т. е. тем ниже величина вязкости, найденная опытным путем. При рассмотрении поведения структурированных систем речь идет о кажущейся, или эффективной вязкости, так как истинная вязкость жидкости от скорости истечения не зависит. *Аномальное вязкое течение жидких систем* второй группы обусловлено возникновением в их объеме внутренних структур.

Наиболее благоприятные условия для образования таких структур наблюдаются в растворах ВМС, так как в большинстве случаев макромолекулы ВМС имеют линейное строение, причем длина их намного превышает размеры в других направлениях. Даже при небольшой концентрации раствора под влиянием межмолекулярных сил макрочастицы непрочно сцепляются и переплетаются друг с другом, образуя пространственную молекулярную сетку-каркас, препятствующую истечению раствора по капилляру вискозиметра. С повышением давления рыхлый молекулярный каркас разрушается, нити макромолекул распрямляются и ориентируются своей длинной осью в направлении потока, в результате чего понижается гидродинамическое сопротивление и увеличивается скорость истечения раствора. Вычисленная по уравнению Ньютона или Пуазейля вязкость падает с увеличением приложенного давления до тех пор, пока не произойдет достаточно полная ориентация частиц. При дальнейшем повышении давления скорость истечения в некотором интервале значений градиента скорости не изменяется, а затем начинает возрастать вследствие перехода ламинарного истечения жидкости в турбулентное. Аналогичная зависимость вязкости от скорости течения наблюдается у концентрированных эмульсий и суспензий с палочкообразной, эллипсоидной или пластинчатой формами частиц. Капельки дисперсной фазы в эмульсиях с возрастанием

приложенного давления и увеличением скорости истечения удлиняются, превращаясь из шариков в эллипсоиды. Это облегчает истечение и ведет к понижению вязкости.

Таким образом, *вязкость растворов ВМС* сложным образом *связана с формой и структурой макромолекул*, а также *характером межмолекулярных взаимодействий* как внутри макромолекул, так и *между ними*. Особенности вязкости растворов ВМС объясняются *изменением во времени конформации макромолекул, взаимодействием их между собой, образованием ассоциатов и структурированием системы в целом*.

Это необходимо учитывать при работе с биологическими средами и при описании их движения в организме, особенно в капиллярах. По результатам вискозиметрического определения можно ввести коррекцию в лечение. Управление реологическими характеристиками с помощью лекарственных препаратов представляет собой важную задачу и может быть использовано при лечении ряда заболеваний.

В *растворах высокомолекулярных соединений* обнаруживается *аномальная вязкость*: она очень высока, непропорционально увеличивается с возрастанием концентрации ВМС в растворе, и уменьшается с увеличением давления на протекающую жидкость. Большая вязкость этих растворов зависит от степени сродства между молекулами: силы сцепления гидрофильных молекул белков и полисахаридов с молекулами воды очень высоки, и вязкость их даже в очень разбавленных растворах также будет высокой. Объем свободного растворителя уменьшается, потому что часть его оказывается локализованной (включенной) в петли структур. Особенно сильно это свойство проявляется у полимеров с длинными линейными макромолекулами, например у каучука. Это обусловлено тем, что цепь макромолекулы располагается во многих слоях жидкости и, сшивая их за счет межмолекулярных взаимодействий, препятствует перемещению относительно друг друга.

С увеличением температуры вязкость растворов ВМС может изменяться по-разному. Если раствор образован сильно разветвленными молекулами, то вязкость раствора уменьшается с увеличением температуры вследствие уменьшения возможности структурирования. Вязкость растворов, содержащих длинные неразветвленные цепи, с увеличением температуры может увеличиваться из-за увеличения интенсивности движения фрагментов макромолекулы, что препятствует ориентации макромолекулы в потоке.

Вязкость водного раствора белка минимальна в изоэлектрической точке $pH = pI$, в сильноокислой и сильнощелочной области, т.к. в этом случае конформации макромолекул наиболее компактны. Максимум вязкости приходится на точку, соответствующую ионизации максимального числа ионогенных групп, т.е. максимум вязкости соответствует максимуму электропроводности растворов ВМС.

Вязкость растворов высокополимеров зависит от присутствия посторонних электролитов. При прибавлении электролитов вязкость растворов ВМС вначале падает, затем практически не меняется.

Опыт показывает, что изменение вязкости в значительной мере, зависит от валентности ионов, противоположных заряду коллоидной частицы. Так, если золь агар-агара заряжен отрицательно, эффект изменения его вязкости будет вызываться положительно заряженными ионами - катионами.

Вязкость растворов высокомолекулярных соединений зависит от способа приготовления и меняется со временем. С течением времени в растворах биополимеров происходит их структурирование что естественно, приводит к увеличению вязкости.

Вязкость обычной жидкости не зависит от давления, причем истечение их начинается при любом, даже очень малом давлении. Истечение же растворов ВМС начинается лишь после того как давление достигнет определенной величины. Объясняется это тем, что частицы ВМС, обладая, как правило удлиненной формой, преграждают путь слоям движущейся жидкости и нарушают правильное течение их. Повышенное внешнее давление вызывает ориентацию частиц параллельно потоку, т.е. преодолевает образующиеся внутри жидкости структуры из макромолекул.

Таким образом, вязкость растворов ВМС сложным образом связана с формой и структурой макромолекул, так и между ними. Это необходимо учитывать при работе с биологическими средами и при описании их движения в организме, особенно в капиллярах.

Отношение вязкости исследуемой жидкости к вязкости воды называется *относительной вязкостью*, которая обозначается z .

Приборы для измерения вязкости называются *вискозиметрами*. Чаще других применяются капиллярные вискозиметры, с помощью которых вязкость определяют по скорости истечения жидкости, измеряя время истечения определенного объема жидкости или объем жидкости, протекающий через капилляр за определенное время.

Для протекания жидкости или газа через трубку требуется некоторая разность давлений. Зависимость между объемом V жидкости (газа), протекающей за время τ через трубку длиной l , и разностью давлений Δp на концах трубки выражается **формулой Пуазейля**

$$V = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p \cdot \tau}{8 \eta l}, \quad (1)$$

где r – радиус трубки;

η – вязкость жидкости или газа.

Если за время t под давлением p через капилляр длиной l и радиусом r объем жидкости V , то вязкость равна

$$\eta = \pi r^4 / 8 l V \cdot p t \quad (2)$$

Этим уравнением определяется так называемая *нормальная вязкость*, которой обладают чистые жидкости, истинные растворы и бесструктурные золи.

Для определения вязкости по формуле (1) необходимо, чтобы течение было ламинарным, т.е. таким, при котором слои жидкости (газа) текут, не перемешиваясь. Для вихревого (турбулентного) течения формула Пуазейля несправедлива. Чтобы при обычных условиях вихри не появлялись, трубка должна быть достаточно тонкой.

Более полно характер течения вязкой жидкости определяется **кинематической вязкостью** ν :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, \text{ где } \rho - \text{плотность жидкости.}$$

Применение ВМС в самых различных областях техники, в быту ширится с каждым годом. Современная жизнь практически невозможна без материалов на основе ВМС. Велико их значение и в медицине, где их применяют для создания искусственных сосудов, разнообразных протезов, при приготовлении специальных, в том числе хирургических, клеев Белки, являющиеся основой процессов жизнедеятельности всех известных организмов- высокомолекулярные соединения. Из биополимеров построены клетки всех живых организмов. Изучение физико-химических свойств ВМС важно для понимания механизмов биохимических реакций, взаимодействия лекарственных и токсических веществ с биополимерными структурами организма. Некоторые лекарственные вещества представляют собой ВМС или их растворы

Определение вязкости биологических жидкостей

Начало изучению реологических свойств биологических жидкостей положил Пуазейль, предпринявший в 30-40-х годах XIX века попытку оценить вязкость крови. В течение почти ста лет предполагалось, что кровь относится к ньютоновским жидкостям, и только в 20-х годах XX в. было установлено, что вязкость крови зависит от скорости или напряже-

ния сдвига. Вязкость крови в норме – 4-5, а плазмы – 1,6 мПа с. Для сравнения вязкость воды при температуре 20°C составляет 1мПа с. При различных патологических состояниях значения вязкости крови могут изменяться от 1,7 до 22,9 мПа с. Движение крови в организме, в основном, ламинарно. Турбулентности могут возникать в полостях сердца, крупных артериях вблизи него, при интенсивной физической нагрузке, при некоторых патологических процессах, приводящих к аномальному снижению вязкости крови. Появление локальных сужений в просвете сосудов при образовании атеросклеротических бляшек также могут привести к возникновению турбулентности в течении крови сразу же ниже препятствия. В норме вязкость крови практически не зависит от возраста, пола, режима питания. На вязкость крови в живом организме влияют температура (зависимость сложная), гематокрит – величина, равная отношению объема эритроцитов к объему плазмы. В норме $V_{\text{эр}}/V_{\text{пл}} = 0,4$. При увеличении этого показателя вязкость увеличивается. К возрастанию вязкости приводит повышение концентрации белков в плазме. На вязкость крови также оказывает влияние состояние мембран эритроцитов. Как известно, нормальные эритроциты отличаются исключительно высокой эластичностью, позволяющей им проникать в мельчайшие капилляры. Отверждение эритроцитов приводит к возрастанию вязкости их суспензий. Вязкость плазмы крови повышается при атеросклерозе, инфаркте миокарда, венозных тромбозах. Понижение вязкости наблюдается при циррозе печени. Вязкость крови имеет диагностическое значение для гемодинамики. Чем больше вязкость крови, тем быстрее ослабевает пульсовая волна.

В настоящее время изучаются реологические свойства желудочного сока, мокроты и других биологических жидкостей.

Лабораторная работа.

Материалы и оборудование:

1. Капиллярный вискозиметр Оствальда
2. 1%-ный раствор желатина, мл
3. Дистиллированная вода, мл.
4. 0,2 н HCl p-p
5. 0,01 н HCl p-p
6. 0,02 н NaOH p-p
7. 0,2 н NaOH p-p
8. 1н. KI p-p
9. 1 н. K₂SO₄ p-p

Опыт 1.Определение вязкости с помощью капиллярного вискозиметра.

Измерение входящих в формулу Пуазейля величин $r, l, \Delta P$ провести трудно, поэтому прибегают к определению вязкости жидкости методом сравнения ее движения в данном вискозиметре с движением эталонной жидкости, вязкость η_0 которой известна, например воды.

Капиллярный вискозиметр Оствальда изображен на рис.1. Одно колено вискозиметра представляет собой капиллярную трубку. Определенный объем воды вливают в широкое колено так, чтобы ее уровень поднялся чуть выше отметки **А**, и, сняв грушу, наблюдают за понижением этого уровня. Когда мениск проходит метку **А**, включают секундомер, а при прохождении метки **В** – выключают. Так находят время τ_0 прохождения воды между метками **А** и **В**.

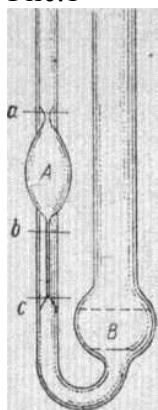
Обычно вязкость определяют по отношению к вязкости воды, измеряя время истечения под собственным давлением одинаковых объемов исследуемой

жидкости и воды в одном и том же вискозиметре (рис.1).

Вискозиметр промывают теплой хромовой смесью, затем дистиллированной водой. С помощью градуированной пипетки наливают в трубку *B* столько дистиллированной воды, чтобы уровень ее находился в верхней части расширения (обычно 5 мл). Вискозиметр погружают (несколько выше метки *a*) в большой химический стакан с водой определенной и постоянной температуры (термостат) и вертикально укрепляют его в штативе.

Минут через десять, когда вода в вискозиметре примет температуру термостата, с помощью резиновой трубки, надетой на конец трубки *A*, засасывают воду выше верхней метки *a*, причем уровень воды в правом колене должен оставаться в нижней части расширения *B*. Затем с помощью секундомера с точностью до 0,2 сек определяют время истечения воды от метки *a* до метки *в*.

Рис.1



При ламинарном течении жидкости время прохождения этого объема через капилляр длиной *вс* будет таким же. Так же определяют время τ протекания исследуемой жидкости между метками *a* и *в*. Объем исследуемой жидкости берут равным объему воды. Жидкости в капилляре движутся под действием гидростатического давления $\Delta P = \rho \cdot g \cdot h$, где ρ - плотность жидкости; h - разность уровней жидкости в двух коленах вискозиметра.

Повторяют определение 3—4 раза и берут среднее.

Так же определяют время истечения исследуемой жидкости, наливая в вискозиметр точно такой же объем ее, как и воды, повторяя определение до получения постоянных значений. При определении вязкости нельзя допускать вспенивания жидкости, наличия пузырьков воздуха в капилляре *вс* и наличия капли жидкости у метки *a*. Формулы для вычисления вязкости выводятся следующим образом. Разделив почленно уравнение (2) для вязкости исследуемой жидкости η и воды η_B , получим

$$\eta / \eta_B = \rho t / \rho_B t_B$$

Так как при одинаковой высоте столбов жидкостей давление пропорционально плотности этих жидкостей (ρ и ρ_B), то вместо предыдущего уравнения получим

$$\eta = \eta_B \rho t / \rho_B t_B \quad (3)$$

Таблица 1

Вязкость воды, $\text{дн-сек}/\text{м}^2$ *

t°	η	t°	η	t°	η	t°	η
0	0,0178	18	0,010	24	0,009	50	0,005
5	0,0151	19	0,010	25	0,009	60	0,0047
10	0,0131	20	0,010	30	0,008	70	0,0041
15	0,0116	21	0,010	35	0,007	80	0,0036
16	0,0113	22	0,009	40	0,006	90	0,0032
17	0,0110	23	0,009	45	0,006	100	0,0028

* $1 \text{ дн-сек}/\text{м}^2 = 1 \text{ г}/\text{см-сек}$.

Для определения относительной вязкости (γ) исследуемой жидкости вязкость и плотность воды принимают равными единице. Тогда уравнение (3) принимает вид:

$$\gamma = \rho \frac{t}{t_0}$$

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Опыт 2. Влияние концентрации на вязкость.

При одинаковой температуре определяют вязкость растворов желатина, приготовленных разбавлением горячего 1%-ного раствора горячей дистиллированной водой и охлажденных до комнатной температуры. Растворы готовятся следующей концентрации:

1%-ный раствор желатина, мл	1	2,5	5	7,5	10
Дистиллированная вода, мл	9	7,5	5	2,5	—
Концентрация раствора, %	0,1	0,25	0,5	0,75	1,0

Вычерчивают кривую, показывающую повышение вязкости с увеличением концентрации раствора.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Опыт 3. Влияние pH на вязкость.

Определяют вязкость смеси 5 мл 1% раствора желатина с 5 мл следующих растворов:

№ Смеси	Раствор	pH смеси	Вязкость
1	0,2 н HCl	Около 1,5	
2	0,01 н HCl	2,5	
3	Дистиллированная вода	5	
4	0,02 н NaOH	12	
5	0,2 н NaOH	13	

Записывают значения вязкости в таблицу и находят наименьшую вязкость раствора желатина в изоэлектрической точке (pH=4,9). Вязкость раствора желатина возрастает при повышении или понижении pH до определенных значений, после чего вновь понижается.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Опыт 4. Влияние солей на вязкость.

Наливают в одну пробирку 5 мл 1н KI, в другую 5 мл 1 н. K₂SO₄ и в третью — 5 мл дистиллированной воды, прибавляют в каждую пробирку по 5 мл 1%-ного раствора желатина и тщательно перемешивают. После длительного стояния определяют вязкость. Из результатов опыта можно сделать вывод, что сульфаты, а также карбонаты, фосфаты и цитраты повышают, а иодиды, бромиды, цианиды и роданиды понижают вязкость раствора, т. е. по своему действию на вязкость

анионы располагаются в лиотропный ряд.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Опыт 5. Изменение вязкости при старении раствора.

При одной и той же температуре определяют вязкость 1%-ного раствора желатина непосредственно по изготовлению и, например, через полчаса или час. Чем больше возраст раствора (считая от начала его приготовления), тем больше его вязкость. Через 24 ч вязкость 1%-ного раствора желатина возрастает настолько, что он уже не протекает через капилляр вискозиметра.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Задания для самостоятельной работы.

Контрольные вопросы.

1. Понятие о ВМС. Их классификация и химическое строение. Значение биополимеров.
2. Образование и свойства растворов ВМС. Отличие растворов ВМС от коллоидных растворов. Общие свойства растворов ВМС и коллоидных растворов. Специфические свойства растворов ВМС.
3. Вязкость растворов ВМС. Особенности вязкости растворов ВМС.
4. Факторы, влияющие на вязкость ВМС?
3. Чем отличается вязкость растворов высокополимеров от вязкости растворов низкомолекулярных соединений?
4. Чем объясняется аномальная вязкость растворов ВМС?
5. Влияют ли на величину вязкость раствора ВМС условия приготовления этого раствора?
6. При каких условиях время истечения жидкости и вязкость раствора пропорциональны?
7. Запишите формулу Пуазейля.
8. Что представляет собой вискозиметр Оствальда?
9. Выведите формулу для определения вязкости методом Оствальда.

10. Какие условия должны выполняться при измерении вязкости жидкости этим методом.
11. Значение определения вязкости для медико-биологических исследований.

Тесты:

1. Укажите формулу Пуазейля:

- а) $F = \eta \cdot \frac{dv}{dx} \cdot S$
- б) $F = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta \cdot v$
- в) $V = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p \cdot \tau}{8 \cdot \eta \cdot l}$

2. Укажите единицу СИ динамической вязкости:

- а) Н/м
- б) Па·с
- в) Па

3. В вискозиметре используется протекание жидкости по капиллярным трубкам для:

- а) увеличения скорости течения
- б) уменьшения скорости течения
- в) создания ламинарного течения

4. При нагревании жидкости ее вязкость:

- а) увеличивается
- б) не изменяется
- в) уменьшается

5. Объемы жидкостей, протекающие за равные промежутки времени по одинаковым капиллярам:

- а) прямо пропорциональны их вязкости
- б) обратно пропорциональны вязкости
- в) не зависит от вязкости жидкостей

6. Величина, обратная вязкости называется:

- а) текучестью
- б) растекаемостью
- в) смачиванием

7. С помощью какого прибора можно определить вязкость:

- а) барометра
- б) вискозиметра
- в) сталагмометра

8. Для расчета вязкости пользуются:

- а) формулой Пуазейля
- б) формулой Генри
- в) формулой Дальтона

9. На шарик, движущийся в вязкой жидкости, не действует сила:

- а) тяжести

- б) сопротивления
- в) упругости

10. Кровь является неньютоновской жидкостью, так как:

- а) ее течение является турбулентным
- б) содержит сложные структурированные образования из клеток и белков
- в) ее течение является ламинарным

11. В вискозиметре Оствальда и медицинском вискозиметре используется протекание жидкости по капиллярным трубкам для:

- а) уменьшения скорости течения
- б) увеличения скорости течения
- в) создания ламинарного течения

12. Вязкость -:

- а) прямо пропорциональна площади соприкосновения слоев
- б) обратно пропорциональна площади соприкасающихся слоев
- в) не зависит от площади соприкасающихся слоев

13. При нагревании жидкости ее вязкость:

- а) увеличивается
- б) не изменяется
- в) уменьшается

14. Укажите свойства, общие как для коллоидных растворов, так и для растворов ВМС:

- а) небольшая величина осмотического давления
- б) гомогенность
- в) растворы образуются самопроизвольно
- г) светорассеяние

15. Процесс образования растворов ВМС сопровождается:

- а) ограниченным набуханием
- б) неограниченным набуханием
- в) уменьшением свободной энергии Гиббса
- г) увеличением свободной энергии Гиббса

16. Укажите факторы, от которых зависит значение вязкости раствора ВМС:

- а) температура
- б) концентрация ВМС
- в) относительная молекулярная масса полимера
- г) форма и объем макромолекулы полимера

Хронометраж:

2 часового занятия:

Организационный момент – 3 мин.

Опрос – 20 мин.

Пояснения к выполнению работы – 20 мин.

Выполнение и оформление работы – 47 мин.

1 часового занятия:

Изложение нового материала – 40 мин.

Проверка работ и задание на дом – 5 мин.

Литература:**Основная:**

1. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа[Текст]6 учебник /Ю.Я Харитонов.-6-ое издание., испр. И доп.- ГЭОТАР-Медиа, 2014.

2. Харитонов, Ю.Я Примеры и задачи по аналитической химии (Гравиметрия, экстракция, неводное титрование, физико-химические (инструментальные методы анализа)) учебник М.: Высш. шк., 2014-752с.

Дополнительная:

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия : учеб. : в 2 кн.. Кн. 2 : Физико-химические методы анализа. - 2007. - 384 с.

2 .Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа : Учебник для вузов / Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В.; ред. Петрухин О.М. - М. : Химия,2001. – 496 с.

3. Основы аналитической химии: В 2 кн. / Под ред. Ю.А. Золотова -: Высшая школа, 2002-. Методы химического анализа -494с. ISBN 5-06-003559-X (кн.2).

4. Е.В.Барковский, С.В.Ткачев, Л.И.Пансевич, Т.В.Латушко, О.П.Болбас- О снвы биофизической и коллоидной химии. Учеб.-метод. Пособ. для студ. мед.вуз. .Минск, 2008

5. Родина, Т.А. Методы химического анализа (избранные главы) : учеб. пособие: / Т.А. Родина, В.И. Митрофанова. - Благовещенск : Изд-во Амур. гос. ун-та, 2005. - 116 с.

6. Бокова Т.И. Инструментальные химические методы анализа: метод. пособие./Бокова Т.И., Чемерис М.С., Юсупова Г.П., Кусакина Н.А.- Новосибирск: НГАУ, 2002.-80 с.

7. Стоянова О.Ф. Хохлова О.Н. Орос Г.Ю. Мокшина Н.Я Техника химического эксперимента. Учебн. пособ. для практ. занят. по аналит. химии. Воронежский госуниверситет.2000г.

8. Сайты учебных центров – ЭБС «Консультант студента»

Тема. ТЕОРИЯ ИНДИКАТОРОВ. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ pH

Цель занятия: Изучить теоретические основы теории индикаторов. Освоить колориметрические методы определения pH (буферный), ориентировочное определение pH исследуемой жидкости с помощью универсального индикатора. Освоить технику подбора и приготовления эталонных буферных смесей с заданным значением pH.

Цель деятельности студентов на занятии:

Студент должен знать:

- а) Теоретические основы теории индикаторов.
- б) Колориметрические методы определения pH (буферный) растворов.

Студент должен уметь:

- а) Определять pH исследуемой жидкости с помощью универсального индикатора.

б) Подбирать и готовить эталонные буферных смесей с заданным значением pH.

Теоретическая часть.

Индикаторы – это вещества, изменяющие окраску, люминесценцию, или образующие осадок при изменении концентрации какого-либо компонента в растворе. Они указывают на определенное состояние системы или на достижение этого состояния.

Различают обратимые и необратимые индикаторы, когда при изменении pH среды цвет индикатора может быть восстановлен или нет.

Кислотно-основные индикаторы – это растворимые органические соединения, которые меняют свой цвет или люминесценцию в зависимости от pH среды. Применяются для установления конца реакции между кислотами и основаниями (в том числе при титровании) или других реакций с участием ионов H^+ , а также для колориметрического определения pH водных растворов.

Если индикатор по составу – слабая кислота, то в растворе имеет место превращение



Если индикатор – слабое основание, то:



В зависимости от характера превращений, протекающих с индикаторами, различают следующие виды.

Люминесцентные индикаторы – меняют цвет и интенсивность флуоресценции в зависимости от pH и позволяют титровать сильно окрашенные или мутные жидкости.

Адсорбционные индикаторы – вещества, которые адсорбируются на поверхности осадка и меняют при этом окраску или интенсивность люминесценции.

Окислительно-восстановительные индикаторы – изменяют окраску в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала раствора. Окисленная и восстановленная формы таких индикаторов имеют разные окраски.

Комплексометрические индикаторы – вещества, образующие с ионами металлов окрашенные комплексы, по цвету отличающиеся от самих индикаторов. Они определяют конечную точку титрования в комплексометрии.

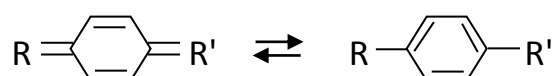
Окраска индикаторов обусловлена наличием в их молекуле хромофорных групп, например, азогруппы $-N=N-$, хиноидной группы



и др.

Кроме хромофоров, в окраске органических соединений важную роль играет ауксохромы. Это группы, присутствие которых в молекуле усиливает его окраску. Ауксохромы – это заместители, которые сами не вызывают поглощения в данной области, но усиливают поглощение хромофорной группы. К ауксохромам относятся группы $-NH_2-$, $-OH$ и др.

Вследствие внутримолекулярной перегруппировки изменяется строение молекулы индикатора, а значит, меняется окраска соединения. Например, бензольная система переходит в хиноидную



Азогруппа в определенных условиях $-N=N-$ переходит в группу $=N-NH-$. Эти перегруппировка внутри молекулы и являются причиной изменения окраски индикатора.

Наиболее простой для объяснения поведения индикаторов является теория Оствальда,

рассматривающая индикаторы как слабые кислоты или основания, у которых молекулы окрашены в один цвет, а ионы в другой. При различных значениях pH в растворах будет находиться различное количество молекул и ионов индикаторов. Окраска раствора будет обусловлена соотношением этих разноокрашенных частиц.

Учитывая, что индикаторы являются слабыми электролитами, для определения константы их диссоциации может быть использован закон действия масс:

$$K_{\text{кисл}} = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]}, \quad \text{откуда } [H^+] = K_{\text{кисл}} \frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

$$K_{\text{осн}} = \frac{[Ind^+][OH^-]}{[IndOH]}, \quad \text{а} \quad [OH^-] = K_{\text{осн}} \frac{[IndOH]}{[Ind^+]}$$

Логарифмируя уравнение

$$[H^+] = K_{\text{кисл}} \frac{[HInd]}{[Ind^-]},$$

получим $pH = pK - \lg[HInd] / [Ind]$

Из этого уравнения можно вывести количественную область pH, применимую для использования того или иного индикатора. Как видно эта область зависит от константы диссоциации индикатора и соотношения концентраций окрашенных форм.

При какой-то определенной реакции среды количество диссоциированных молекул индикатора будет равно количеству недиссоциированных молекул. В этом случае $[HInd] = [Ind^-]$, тогда $[H^+] = K$. Взяв отрицательные логарифмы этих величин, получим $pH = pK$. В этом случае наблюдается максимальная переходная окраска.

Точкой перехода pK индикатора называют то значение pH, при котором количество недиссоциированных молекул равно количеству диссоциированных. Точка перехода каждого индикатора лежит примерно в середине зоны перехода окраски.

Область значений pH, в которой происходит различимое глазом изменение цвета индикатора, называется зоной перехода окраски индикатора. Количественно зона перехода окраски индикатора определяется соотношением:

$$pH = pK \pm \lg 10 = pK \pm 1$$

На этом и основан колориметрический метод определения pH.

Различные индикаторы имеют разную ширину своей зоны перехода. Чем меньше зона, тем чувствительнее индикатор.

Для определения приблизительного значения pH раствора необходимо использовать несколько индикаторов, что неудобно. Поэтому предложены так называемые *универсальные индикаторы*, которые представляют собой смеси различных индикаторов с разными, не примыкающими друг к другу зонами перемены окраски. Точность определения pH при помощи универсального индикатора составляет 0,5-1,0.

Индикаторы применяются в виде 0,4 % спиртовых растворов или водных растворов их натриевых солей.

Колориметрические методы основаны на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через окрашенный раствор. В колориметрическом методе используются химические реакции, сопровождающиеся изменением цвета анализируемого раствора. Измеряя светопоглощение такого окрашенного раствора или сравнивая полученную окраску с окраской раствора известной концентрации, определяют содержание окрашенного вещества в анализируемом растворе.

Существует зависимость между интенсивностью окраски раствора и содержанием в

этом растворе окрашенного вещества.

Эта зависимость, называемая законом Бугера - Ламберта-Бера, выражается уравнением:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon C l},$$

I - интенсивность светового потока, прошедшего через раствор; I_0 – интенсивность падающего светового потока; l - толщина поглощающего свет слоя (диаметр пробирок) раствора (длина оптического пути), см; C - концентрация раствора, моль/л; ε - молярный коэффициент светопоглощения - постоянная величина, характерная для каждого окрашенного вещества и зависящая от его природы.

Физический смысл этого закона можно выразить следующим образом: *растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой концентрации этого вещества и толщине слоя раствора поглощают равное количество световой энергии, т.е. светопоглощение таких растворов одинаковое.*

Для окрашенного раствора, заключенного в стеклянную кювету с параллельными стенками, можно сказать, что по мере увеличения концентрации и толщины слоя раствора его окраска увеличивается, а интенсивность света I , прошедшего через поглощающий раствор, уменьшается по сравнению с интенсивностью падающего светового потока I_0 .

Таким образом, в общем случае *колориметрией* называется *визуальное определение содержания окрашенного вещества (от «колор» - окраска) по характеру или интенсивности окраски растворов.* Поэтому в колориметрии используют химические реагенты, образующие окрашенные растворы с определяемым веществом. Они называются индикаторами.

Данные методы сводятся к подбору ряда индикаторов с различными значениями рН, зона перехода окраски которых охватывала бы область рН от 0 до 14. При колориметрических определениях рН производится сравнение характера или интенсивности окраски исследуемого раствора с известным значением рН при наличии в исследуемом и стандартном растворе одного и того же индикатора.

Одним из условий правильного определения рН является *соблюдение концентрации индикатора*, что связано как с *точным отмериванием как индикатора, так и раствора.* Интенсивность окраски раствора находится в прямой зависимости от концентрации растворенного окрашенного вещества и толщины слоя раствора. Эта зависимость выражается основным законом колориметрии законом Бугера- Ламберта-Бера, который после логарифмирования и преобразований принимает следующий вид:

$$D = \lg I_0 / I = \varepsilon C l,$$

где, D – оптическая плотность; I - интенсивность светового потока, прошедшего через раствор; I_0 – интенсивность падающего светового потока; l - толщина слоя раствора, см; ε - коэффициент молярного поглощения веществ; C - концентрация раствора, моль/л; ε - молярный коэффициент светопоглощения - постоянная величина, характерная для каждого окрашенного вещества и зависящая от его природы. Молярные коэффициенты поглощения для исследуемого и стандартного растворов одинаковы.

Из этого уравнения вытекает, что *оптическая плотность D прямо пропорциональна концентрации и толщине слоя раствора.* Другими словами при одинаковой толщине слоя раствора данного вещества *оптическая плотность этого раствора будет тем больше, чем больше в нем содержится вещества.*

Вторым условием являются одинаковые оптические свойства стекла и толщина сравниваемого слоя жидкости (диаметр пробирок). Согласно закону Ламберта и Бера для двух растворов, одинаково поглощающих свет, произведение концентрации C на толщину слоя есть величина постоянная:

$$C_2 l_2 = C_1 l_1 = K$$

Значит, при совпадающей интенсивности окраски двух растворов, из которых концентрация одного представляет собой известную величину (стандарт), можно определить концентрацию второго раствора. Другими словами, концентрации двух растворов одного и того же вещества будут равны, если при одинаковой толщине слоев они имеют одинаковую окраску.

Таким образом, чтобы определить концентрацию окрашенного раствора, необходимо измерить его оптическую плотность. Чтобы измерить оптическую плотность, следует измерить интенсивность светового потока.

Колориметрическим называется метод анализа, основанный на сравнении качественного и количественного изменения потоков видимого света при прохождении через исследуемый раствор и раствор сравнения. Увеличение концентрации вещества при постоянном его слое пропорционально увеличивает оптическую плотность. Увеличение толщины поглощающего слоя также пропорционально увеличивает оптическую плотность.

Колориметрическое определение рН можно производить с помощью универсального индикатора, а также буферным и безбуферным методами.

Буферный и безбуферный методы - два основных колориметрических метода определения рН. Точность, этих методов составляет 0,1 рН.

Наиболее распространенный метод безбуферного определения рН – метод Михаэлиса, основанный на применении стандартных рядов, полученных с одноцветными индикаторами групп нитрофенола. По методу Михаэлиса может быть определено рН растворов в диапазоне от 2,8 до 8,4. Для выяснения, с каким из индикаторов следует производить определение рН, предварительно при помощи универсального индикатора узнают примерное значение рН исследуемого раствора, а затем производят окончательное определение рН с одним из индикаторов.

Буферный метод основан на сравнении окраски индикатора в исследуемом растворе с цветной шкалой, получаемой прибавлением одного и того же индикатора в равном количестве к ряду пробирок с буферными растворами, имеющими различное значение рН.

Колориметрические методы применимы только для анализа неокрашенных жидкостей. Причем необходимо учитывать возможные ошибки:

- солевую (связанную с высокой концентрацией солей в растворе, изменяющей растворимость и диссоциацию индикатора);
- белковую (связанную с наличием в растворах белковых веществ, обладающих амфотерными свойствами и взаимодействующими с кислотно-основными индикаторами, изменяя его концентрацию);
- индикаторная ошибка (связанная с тем, что индикатор, являясь кислотой или основанием, сам может изменять рН).
- ошибки технического порядка (дефекты приготовления растворов, неравномерность освещения, субъективные возможности человеческого глаза к восприятию оттенков окраски и т.д.).

Однако существенным преимуществом колориметрического метода является его простота и доступность, не требующая специальной аппаратуры.

Лабораторная работа.

Буферный метод определения рН раствора

Определение содержания меди в растворе методом стандартных серий

Реактивы и оборудование:

1. Бюретки на 25мл в штативе
3. Мерные колбы на 100 мл
4. Мерный цилиндры на 20мл

5. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.- крист.)
6. Раствор H_2SO_4 (1 : 4)
7. Раствор NH_4OH (1 : 1)
8. колориметрические пробирки

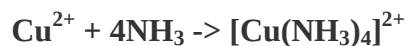
Сущность колориметрического определения сводится к тому, что интенсивность окраски исследуемого раствора сравнивается субъективно или объективно с интенсивностью окраски стандартных растворов.

Колориметрическое определение рН можно производить с помощью универсального индикатора, а также буферным и безбуферным методами.

Буферный метод (визуальный - метод стандартных серий) определения рН основан на сравнении окраски выбранного индикатора в исследуемом растворе с цветной шкалой стандартных буферных растворов с известными значениями рН, к которым добавлен тот же индикатор и в том же количестве.

Иногда бывает так, что интенсивность окраски исследуемого раствора лежит где-то между интенсивностями окраски двух растворов с концентрациями C_1 и C_2 , например интенсивность окраски исследуемого раствора с неизвестной концентрацией C_x больше, чем раствора с концентрацией C_1 , но меньше, чем для раствора с концентрацией C_2 . Тогда концентрацию неизвестного раствора определяют как среднее значение двух концентраций стандартных растворов: $C_x = C_1 + C_2 / 2$.

Так, колориметрическое определение меди основано на том, что при взаимодействии с избытком аммиака ион Cu^{2+} переходит в комплексный ион аммиаката меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, окрашенный в сине-фиолетовый цвет. Интенсивность окраски анализируемого раствора сравнивают с интенсивностью окраски серии эталонных растворов с известным содержанием меди, приготовленных в колориметрических пробирках одинакового диаметра, при одинаковых объемах растворов.



Ход работы.

1. Приготовление стандартного раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Моль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 249,60$ г. В 1 л раствора с титром 0,005000 г/мл должно содержаться $0,0050 \cdot 1000 = 5$ г меди:

$$\begin{array}{l} \text{в } 249,60 \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ содержится } 63,54 \text{ г Cu} \\ \text{« } x \text{ » } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \quad - \quad 5 \quad \text{» Cu} \end{array}$$

$$x = 249,60 \cdot 5 / 63,54 = 19,6410 \text{ г.}$$

Навеску 19,6410 г х. ч. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ переносят количественно в мерную колбу вместимостью 1 л и растворяют сначала в 200- 250 мл дистиллированной воды. Для предотвращения гидролиза соли раствор подкисляют приблизительно 3 мл H_2SO_4 (конц.) и перемешивают. Затем доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и еще раз перемешивают. Полученный раствор будет содержать 5 мг/мл меди.

2. Приготовление серии эталонных растворов (колориметрическая шкала). В шесть пронумерованных мерных колб вместимостью 100 мл из бюретки или при помощи градуированной пипетки вводят 1, 2, 3, 4, 5 и 6 мл стандартного раствора соли меди, что будет соответствовать 5, 10, 15, 20 и 30 мг/мл меди. В каждую колбу мерным цилиндром добавляют по 5 мл раствора H_2SO_4 (1:4) и осторожно, по каплям и при интенсивном перемешивании по 30 мл раствора NH_4OH (1:1). Растворы окрашиваются в сине-фиолетовый цвет и сильно разогреваются, их охлаждают до комнатной температуры под

струей водопроводной воды и доводят объемы растворов дистиллированной водой до метки.

В шесть пронумерованных колориметрических пробирок, находящихся в штативе, вводят по 10 мл (или по 20 мл) приготовленных растворов, чтобы получилась колориметрическая шкала из шести растворов с известной концентрацией меди, отличающихся интенсивностью окраски.

Колориметрические пробирки представляют собой обычные пробирки из бесцветного стекла, имеющие внутренний диаметр $(12,8 \pm 4)$ мм. Колориметрические пробирки могут иметь несколько меток («5 мл», «10 мл»), показывающих объем (и следовательно, высоту), до которого следует наполнить пробирку пробой, чтобы обеспечить удобные и близкие условия для визуального колориметрирования. Обычно их подбирают одинаковой формы и диаметра, т.к. от последних зависит высота слоя окрашенного раствора.

Выполнение эксперимента. Получив контрольный раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл, добавляют в него 5 мл раствора серной кислоты (1:4), перемешивают и по каплям вводят 30 мл раствора NH_4OH (1:1). Колбу с раствором охлаждают до комнатной температуры и доводят объем получившегося сине-фиолетового раствора до метки дистиллированной водой. Хорошо перемешав раствор, 10 мл его переносят в колориметрическую пробирку и сравнивают интенсивность окраски исследуемого раствора с интенсивностью окраски эталонных растворов. Содержание меди в контрольном растворе будет таким же, как в эталонном растворе, имеющем ту же интенсивность окраски. Если интенсивность окраски исследуемого раствора является промежуточной между окрасками двух соседних эталонных растворов, то концентрация определяется как средняя величина между концентрациями эталонных растворов.

Пример. Интенсивность окраски исследуемого раствора лежит между окрасками растворов 3 и 4. Зная, что раствор 3 содержит 15, а раствор 4 – 20 мг/100 мл меди, определяем, что в контрольном растворе

$$(15 + 20)/2 = 17,5 \text{ мг/100 мл меди.}$$

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Задания для самостоятельной работы.

Контрольные вопросы:

1. Что такое колориметрический метод анализа?
2. Что такое индикаторы? Типы индикаторов и их характеристика.
3. Чем обусловлена окраска индикаторов согласно ионной и согласно хромофорной теории?
4. Написать выражения для константы диссоциации индикатора.
5. Для чего предложен универсальный индикатор? Что он из себя представляет?
6. Какова точность определения pH с помощью универсального индикатора?
7. Кислотно-основные индикаторы, механизм их действия при определении pH.
8. Точка и зона перехода окраски индикатора?
9. Основной закон колориметрии.
10. В чем сущность колориметрических методов определения pH?
11. Как определяется выбор индикатора, подходящего для колориметрического определения pH?
12. Какие условия необходимо соблюдать для точности колориметрических измерений?
13. Каковы основные колориметрические методы определения pH? Какова их точность?
14. Охарактеризуйте безбуферный и буферный методы определения pH.
15. Назовите возможные ошибки при определении pH биологических жидкостей.
16. Чем отличаются физико-химические методы анализа от химических?
17. В чем сущность метода стандартных серий?

Тесты

1. *Сущность колориметрического определения при определении содержания меди в растворе методом стандартных серий сводится к тому, что...*
2. *Буферный метод определения pH основан ...*
3. *Чтобы правильно подобрать соответствующий индикатор, а также соответствующую для этого буферную систему, следует...*
4. *Индикатор подбирается таким образом, чтобы предварительное определенное значение pH раствора ..*
5. *Каждая буферная система имеет строго определенное значение ..., которое зависит от значения слабого электролита и*
6. *Если интенсивность окраски исследуемого раствора лежит где-то между интенсивностями окраски двух растворов с концентрациями C_1 и C_2 , тогда концентрацию неизвестного раствора определяют как.....*
7. *Сущность колориметрического определения метода заключается в использовании:*
 - а) металлоиндикаторов;
 - б) кислотно-основных индикаторов;
 - в) комплексонометрические

8. Кисотно-основных индикатор, представляют собой, изменяющие реакций

9. Изменение соотношения HInd и Ind^- сопровождается, что позволяет судить и, следовательно, определять

10. Визуальные наблюдения и точные измерения pH возможны только

11. Зоной перехода окраски индикатора называется (математическое выражение).

Чем зона перехода окраски, тем индикатор.

12. Закон Бугера-Ламберта-Бера выражает (математическое выражение)

13. Хромофоры- это, например:

14. Ауксохромы- это, например:

15. Стандартный раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с титром 0,005000 г/мл должен содержать меди массой равной (приведите расчет)

16. Стандартный раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с титром 0,005000 г/мл и объёмом 20 мл должен содержать меди массой равной (приведите расчет)

17. Зону перемены окраски определяют по:

- а) изменению окраски индикатора
- б) выделению пузырьков газа
- в) появлению запаха
- г) выделению тепла

18. Окраска индикаторов изменяется в зависимости от:

- а) температуры
- б) давления
- в) концентрации H_3O^+ и OH^-

19. По теории Оствальда индикаторы - :

- а) вещества, окраска которых меняется в зависимости от изменения величины рН
- б) вещества изменяющие свет, люминесценцию или образующие осадок при изменении концентрации какого-либо компонента в растворе
- в) такие слабые органические кислоты или основания, у которых неионизированные молекулы и ионы имеют различную окраску

20. Зависимость интенсивность окраски раствора от концентрации растворенного окрашенного вещества и толщины слоя раствора определяется:

- а) ионной теорией Оствальда
- б) основным законом колориметрии
- в) законом эквивалентов

21. Возможные ошибки при колориметрических методах определения рН:

- а)
- б)
- в)
- г)

Хронометраж:

2 часового занятия:

Организационный момент – 3 мин.

Опрос – 20 мин.

Пояснения к выполнению работы – 20 мин.

Выполнение и оформление работы – 47 мин.

1 часового занятия:

Изложение нового материала – 40 мин.

Проверка работ и задание на дом – 5 мин.

Литература:

Основная:

1. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа [Текст] 6 учебник /Ю.Я Харитонов.-6-ое издание, испр. И доп.- ГЭОТАР-Медиа, 2014.
2. Харитонов, Ю.Я Примеры и задачи по аналитической химии (Гравиметрия, экстракция, неводное титрование, физико-химические (инструментальные методы анализа)) учебник М.: Высш. шк., 2014-752с.

Дополнительная:

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия : учеб.: в 2 кн. Кн. 2: Физико-химические методы анализа. - 2007. - 384 с.
- 2 .Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: Учебник для вузов / Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В.; ред. Петрухин О.М. - М.: Химия,2001. – 496 с.
3. Дж. Плэмбек Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение. М.: Мир, 1985.
4. Кириллов В.В., Добрышин К.Д. Практикум по физико-химическим методам анализа. Ч. I. Электрохимические методы анализа. 2-е изд., испр.: Учеб. пособие. – СПб.:

СПбГУНиПТ, 2008. – 162 с.

6 .К. Камман Работа с ионселективными электродами. М.: Мир, 1980.

7. Г. К Будников, В. Н Майстренко, Вяселев М. Р. Основы современного электроанализа. М.: Химия, 2001.

8. Бокова Т.И. Инструментальные химические методы анализа: метод. пособие./Бокова Т.И., Чемерис М.С., Юсупова Г.П., Кусакина Н.А.- Новосибирск: НГАУ, 2002.-80 с.

9. Стожко, Г. М. Бельшева, А. В. Чернышева] ; Федер. агентство по образованию, Урал. гос. экон. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. гос. экон. ун-та, 2010. Ч. 1. Электрохимические методы анализа. – 58 с.

10. Сайты учебных центров – ЭБС «Консультант студента»

Тема. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА.

Цель занятия: Ознакомиться с классификацией физико-химических методов. Научиться определять концентрацию растворенных веществ фотоколориметрическим методом способом сравнения. Освоить технику подбора и приготовления эталонных буферных смесей с заданным значением рН. Научиться построению калибровочных графиков и определению с их помощью концентрации исследуемого раствора.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) Классификацию методов анализа.
- б) Виды количественных методов анализа.
- в) Преимущества и недостатки физико-химических методов.
- г) Физико-химические методы анализа. Основы фотометрического метода анализа

Студент должен уметь:

- а) Пользоваться оборудованием для проведения фотоэлектроколориметрического анализа.
- б) Готовить стандартные растворы для построения калибровочного графика.
- в) Строить калибровочный график и определять с его помощью концентрации исследуемого раствора.

Теоретическая часть

Преимуществами физико-химических методов по сравнению с химическими являются быстрота определения, высокая чувствительность, избирательность, возможность производить анализы непрерывно, что очень важно для промышленного контроля качества, как исходного сырья, так и готового продукта на всех стадиях его получения и т.д.

В зависимости от того какое свойство определяют, все физико-химические методы подразделяются на оптические, электрохимические, хроматографические и т.п. В оптических методах используется зависимость между составом исследуемого вещества (или материала) и каким-либо свойством: светопоглощением (колориметрия и др.); светорассеянием (нефелометрия); преломления света (рефрактометрия); вращением плоскости поляризации (поляриметрия).

Фотометрический метод анализа. Основные законы и формулы

Фотометрический анализ относится к абсорбционным методам, основанным на измерении поглощения света веществом.

Он включает спектрофотометрию, фотоколориметрию и визуальную фотометрию, которую обычно называют колориметрией.

Каждое вещество поглощает излучение с определенными (характерные только для него) длинами волн, т.е. длина волны поглощаемого излучения индивидуальна для каждого вещества. Вещества, поглощающие часть излучения в пределах длин волн 400-760 нм, окрашены. Наряду с поглощением и отражением видимого света есть вещества поглощающие излучения в ультрафиолетовой (200-400 нм) и инфракрасной (0,8-25 мкм) областях спектра. Величина, характер поглощения и отражения света зависит от природы вещества и его концентрации в растворе. На этом основаны фотометрические методы качественного и количественного анализа исследуемых объектов по светопоглощению.

Основой количественного анализа является закон Бугера-Ламберта-Бера: *оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации вещества и толщине поглощающего слоя.*

$$D = \varepsilon l C,$$

где $D = -\lg(I/I_0) = -\lg T$ – оптическая плотность; I_0 и I – интенсивность потока света, направленного на поглощающий раствор и прошедшего через него; C – концентрация вещества, моль/л; l – толщина светопоглощающего слоя, см; ε – молярный коэффициент светопоглощения, величина ε зависит от природы вещества поглощающего свет, и растворителя, от выбранной длины волны и температуры; T – коэффициент пропускания.

Зависимость оптической плотности от концентрации выражается прямой линией, идущей от начала координат (рис.1). Если концентрация выражена в массовых единицах, тогда угловой коэффициент составит коэффициент поглощения K . Чем больше наклон градуировочного графика к оси концентраций, тем более чувствительным является данный фотометрический метод.

Рассчитывать ϵ_λ можно по результатам измерения оптической плотности раствора заданной концентрации по формуле

$$\epsilon_\lambda = D_{\min} / l c$$

λ - длина волны показывает наименьшее расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах. Измеряется в метрах, нанометрах.

Можно также использовать табличные данные.

Если же основной закон светопоглощения не соблюдается, то прямолинейная зависимость нарушается.

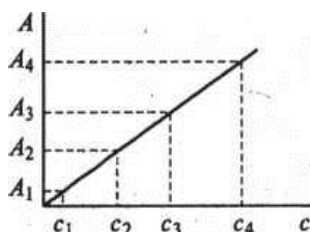


Рис.1 Градуировочный график

Закон Бугера-Ламберта-Бера справедлив только для монохроматического излучения в средах с постоянным показателем преломления. В измеряемом растворе не должно происходить химических превращений (полимеризации, конденсации, гидролиза, диссоциации и т.д.), т.к. изменяется с изменением концентрации частиц, меняется и их природа, при этом зависимость D от C не будет линейной, поскольку молярные коэффициенты поглощения вновь образующихся и исходных частиц будут разными. С изменением температуры молярный коэффициент поглощения изменяется сравнительно мало.

В зависимости от используемой аппаратуры фотометрические методы анализа делят на две группы: *фотоколориметрический* анализ и *спектрофотометрический* анализ.

Фотоколориметрия. Метод основан на измерении интенсивности немонохроматического светового потока, прошедшего через анализируемый раствор, с помощью фотоэлементов в фотоколориметрах и в фотоэлектроколориметрах. Световой поток от источника излучения (обычно — лампы накаливания) проходит через светофильтр, пропускающий излучение лишь в определенном интервале длин волн, через кювету с анализируемым раствором и попадает на фотоэлемент, преобразующий световую энергию в фототок, регистрируемый соответствующим прибором. Освещенность фотоэлемента пропорциональна концентрации исследуемого окрашенного соединения и длине кюветы. Чем больше светопоглощение анализируемого раствора (т.е. чем выше его оптическая плотность), тем меньше энергия светового потока, попадающего на фотоэлемент.

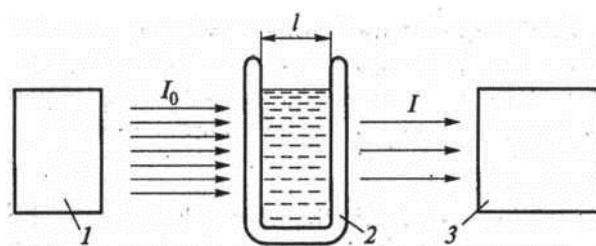


Рис.1 Схема фотометрического анализа:

1- Источник излучения; 2- кювета; 3- детектор

При использовании фотоэлектроколориметров работающих по однолучевой схеме, в световой поток в кюветном отделении попеременно вносят кювету с раствором сравнения (нулевым раствором) и кювету с анализируемым раствором. В кюветное отделение фотоэлектроколориметров работающих по двухлучевой схеме, устанавливают одновременно обе кюветы: кювету с нулевым раствором — в канал сравнения, кювету с анализируемым раствором — в измерительный канал.

Обе кюветы — с нулевым и с анализируемым растворами — должны быть совершенно одинаковыми, с равной толщиной поглощающего слоя. При толщине поглощающего слоя $l = 1$ см допустимое отклонение не должно превышать $\Delta l = \pm 0,005$ см при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. Обе кюветы, заполненные чистым растворителем, должны иметь одинаковую оптическую плотность при одной и той же длине волн.

Фотоэлектроколориметры снабжаются несколькими светофильтрами, имеющими максимум светопропусканий при различных длинах волн.

В зависимости от природы окрашенного вещества лучи с одной длиной волны поглощаются сильнее, а с другой длиной волны — слабее. В результате этого световой пучок, выходящий из раствора, окрашен в дополнительный цвет. Следовательно, визуально наблюдаемый цвет раствора является дополнительным к цвету поглощенных лучей. Связь цвета, прошедшего через раствор (окраска раствора), и цвета поглощенного светового потока представлена в табл.1.

Табл.1

Цвет раствора и длина волны света, прошедшего через раствор, нм		Цвет и длина волны света, поглощенного раствором, нм	
Фиолетовый	400-450	Желто-зелёный	550-575
Синий	450-480	Желтый	575-585
Зелено-синий	480-490	Оранжевый	585-620
Сине-	490-500	Красный	620-750
Зеленый	500-560	Пурпурный (красно-голубой)	
Желто-	550-575	Фиолетовый	400-450
Желтый	575-585	Синий	450-480
Оранжевый	585-620	Зелено-синий	480-490
Красный	620-750	Сине-зеленый	490-500
Пурпурный (красно-голубой)		Зеленый	500-560

Длина волны, при которой отмечается максимум поглощения света, обозначается через λ_{max} . При работе с разбавленными окрашенными растворами измерение их оптической плотности желательно проводить в той области спектра, в которой поглощение лучей определяемым веществом является максимальным. Это позволяет произвести количественное определение вещества с наибольшей точностью и чувствительностью. Для того чтобы из всей видимой части спектра выделить лучи определенных длин волн, на пути света перед поглощающими растворами помещают светофильтры. Светофильтры подбирают, исходя из спектра поглощения определяемого вещества, так, чтобы спектральная область максимального поглощения лучей окрашенным раствором и область максимального пропускания лучей светофильтром была одной и той же, т.е. максимум поглощения раствора должен совпадать с максимумом пропускания (минимумом поглощения) светофильтра (см. табл. 1)

Разработаны различные конструкции фотоэлектроколориметров, предназначенных для работы в ближней УФ и в видимой (преимущественно) области спектра. Светофильтры

(чаще всего это стекла различного состава и окраски) пропускают излучение шириной в несколько десятков нм – от 20 до 50 нм.

Наиболее распространенными являются фотоэлектроколориметры с одним или с двумя фотоэлементами. Фотоэлектроколориметры с одним фотоэлементом предусматривают измерение энергии однолучевого светового потока. Приборы с двумя фотоэлементами измеряют энергию двух световых потоков (двухлучевая схема), один из которых проходит через анализируемый раствор, а другой — через, раствор сравнения («нулевой» раствор).

Фотоэлектроколориметры позволяют проводить измерение оптической плотности или пропускания раствора только с несколькими светофильтрами, поэтому с их помощью нельзя получить непрерывный спектр поглощения в том или ином спектральном диапазоне.

Концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе находят либо с использованием основного закона светопоглощения, предварительно установив концентрационный интервал его выполнимости при заданных светофильтре и толщине поглощающего слоя, либо методом градуировочного графика (см. лаб. раб.). В последнем случае строгая выполнимость основного закона светопоглощения необязательна.

Относительная ошибка фотоколориметрического определения концентрации обычно не превышает $\pm 3\%$.

Метод обладает сравнительно высокой чувствительностью и хорошей воспроизводимостью, селективностью, прост по выполнению измерений оптической плотности или пропускания, использует относительно несложную аппаратуру. Однако немонохроматичность регистрируемого светового потока несколько снижает точность и воспроизводимость аналитических измерений.

Фотоэлектроколориметрия получила широкое распространение в аналитической практике, например, при анализе таких лекарственных препаратов, как диэтилстильбэстрол, левомецитин, ментол, новокаин, пилокарпина гидрохлорид, рутин, стрептомицин, этакридина лактат и многие другие

Физико-химические методы основаны на связи между составом исследуемого вещества (или готового продукта) и каким-либо физико-химическим свойством. Количественное определение физико-химическим методом состоит из следующих этапов: 1) приготовление стандартных растворов разных концентраций; 2) количественная оценка (при помощи специального прибора) какого-либо физико-химического свойства для приготовленных растворов; 3) построение калибровочного графика в координатах состав-свойство. Обычно на оси абсцисс откладывают концентрацию вещества, а на оси ординат - значение измеряемого свойства; 4) определение количественных характеристик свойства при помощи прибора; 5) определение по калибровочному графику концентрации исследуемого вещества.

Лабораторная работа.

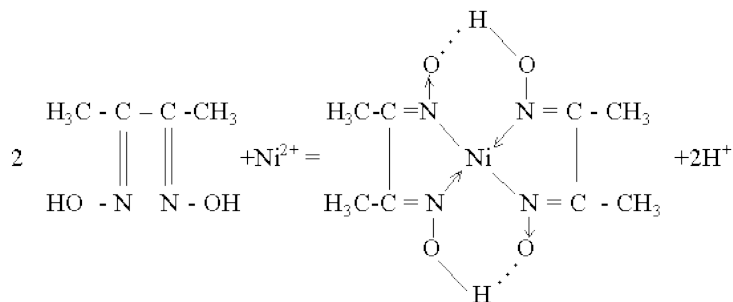
МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАБОЧЕГО И СТАНДАРТНОГО РАСТВОРОВ ДЛЯ НИКЕЛЯ В РАСТВОРЕ ПРИ ПОМОЩИ ФЭК.

Материалы и оборудование:

1. Сухая: раствора $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
2. Мерные колбы: 250, 200 мл.
3. Пипетки, бюретки, стаканы, цилиндры.
4. Шпатели.
5. Аналитические весы.
6. 5%-ного раствора КОН
7. 1%-ного щелочного раствора диметилглиоксима.

8. 3 %-ного раствора персульфата аммония
9. Концентрированной серной кислоты.
10. КФК-2, кювете с толщиной слоя раствора 30 мм.

Колориметрическое определение никеля основано на том, что ионы Ni^{2+} в щелочной среде, в присутствии окислителя (персульфат аммония, бром или др.) образуют с диметилглиоксимом (реактив Чугаева) внутрикомплексное соединение, окрашенное в оранжевый цвет и последующем измерении светопоглощения окрашенного раствора.



Интенсивность окраски раствора находится в прямой зависимости от концентрации растворенного окрашенного вещества и толщины слоя раствора. Эта зависимость выражается основным законом колориметрии законом Бугера- Ламберта-Бера: *при одинаковой толщине слоя раствора данного вещества оптическая плотность этого раствора будет тем больше, чем больше в нем содержится вещества*. Другими словами, *оптическая плотность D прямо пропорциональна концентрации и толщине слоя раствора*.

Таким образом, чтобы определить концентрацию окрашенного раствора, необходимо измерить его оптическую плотность. Чтобы измерить оптическую плотность, следует измерить интенсивность светового потока.

Интенсивность окраски растворов можно измерить с помощью объективных методов (фотоколориметрии) колориметрии.

При объективных методах колориметрического определения для измерения интенсивности окраски испытуемого раствора вместо непосредственного наблюдения пользуются фотоэлементами. Определения в этом случае проводят в специальных приборах - фотоколориметрах.

Ход работы.

Приготовление стандартного раствора $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В 1 л стандартного раствора должно содержаться $0,02 \cdot 1000 = 20$ мг или 0,02 г Ni. Моль $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 280,69$ г:

$$\begin{array}{l}
 \text{в } 280,69 \text{ г } \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ содержится } 58,69 \text{ г Ni} \\
 \gg \quad x \quad \gg \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \quad \gg \quad 0,02 \gg \text{Ni} \\
 x = 280,69 \cdot 0,02 / 58,69 = 0,09572 \text{ г.}
 \end{array}$$

Навеску 0,09572 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в 200—250 мл дистиллированной воды, подкисляют 2-3 каплями концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Полученный раствор содержит 0,02 мг/мл Ni^{2+} .

Построение калибровочного графика. При массовых фотоколориметрических анализах, определяя концентрацию испытуемого раствора, не сравнивают каждый раз его светопоглощение со светопоглощением эталонного раствора, а предварительно строят так называемую калибровочную кривую. Для этого пользуются серией эталонных растворов различной концентрации.

В пять пронумерованных мерных колб вместимостью 100 мл приливают из бюретки (или вводят градуированной пипеткой) соответственно 2, 4, 6, 8 и 10 мл стандартного раствора $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, что отвечает 0,04; 0,08; 0,12; 0,16 и 0,20 мг никеля. В каждую колбу цилиндром отмеривают по 10 мл 5%-ного раствора KOH , содержимое колб взбалтывают, добавляют по 10 мл 3%-ного свежеприготовленного раствора персульфата аммония и вновь перемешивают. В каждую колбу добавляют по 10 мл 1%-ного щелочного раствора диметилглиоксима, растворы окрашиваются в красно-оранжевый цвет, их перемешивают и доводят объемы до метки дистиллированной водой. Через 10 мин после приготовления растворов приступают к измерениям их оптической плотности на фотоэлектроколориметре. Измерения удобно вести в кювете с толщиной слоя раствора 30 мм, используя зеленый светофильтр (область пропускания 450—480 нм). В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

Измерив оптическую плотность всех пяти растворов, строят калибровочный график. На оси абсцисс откладывают содержание Ni^{2+} , на оси ординат — величину оптической плотности.

Имея такую кривую, при определении концентрации анализируемого раствора достаточно измерить его светопоглощение и по калибровочной кривой найти величину концентрации, соответствующую найденному светопоглощению.

Ход определения. Получив контрольный раствор соли никеля в мерной колбе вместимостью 100 мл, приливают к нему 10 мл 5%-ного раствора KOH , после перемешивания добавляют 10 мл 3 %-ного раствора персульфата аммония и, хорошо взболтав, прибавляют 10 мл 1%-ного щелочного раствора диметилглиоксима. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой, хорошо перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 30 мм, используя зеленый светофильтр. Измерения повторяют трижды и по среднему значению оптической плотности, используя калибровочный график, находят содержание никеля в 100 мл раствора. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

На рис. 44 приведен график зависимости оптической плотности (оптическая плотность обозначена через D_1 ; D_2 и т. д.) от концентрации никеля. Предположим, в результате трех измерений получено среднее значение оптической плотности D_1 . Из точки D_4 проводим прямую, параллельную оси абсцисс до пересечения с прямой MN . Из точки пересечения K опускаем перпендикуляр на ось абсцисс и получаем значение концентрации Ni^{2+} : 0,12 мг/100 мл.

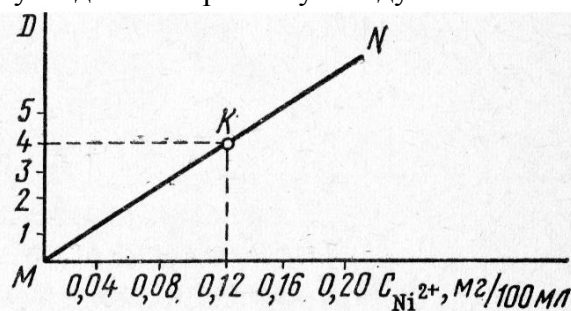


Рис. 44. Определение концентрации Ni^{2+} в растворе по калибровочному графику

Правила работы на приборе:

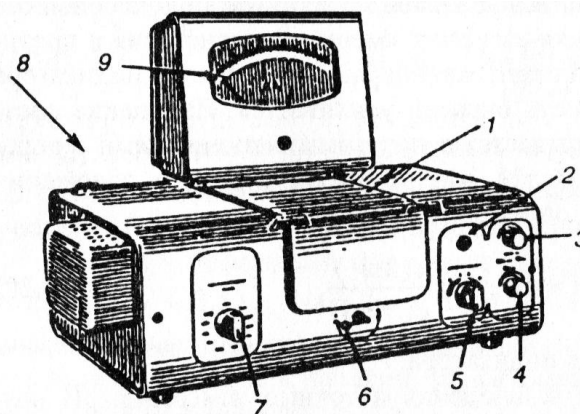


Рис. 6.1. Общий вид колориметра КФК-2

За 15 мин до начала измерений фотоколориметр (см. рис 6.1) подключают к электросети, открывают крышку кюветного отделения 1 и, нажимая кнопку «Сеть» 8, включают прибор, при этом загорается индикаторная лампа 2. Поворотом ручки «Светофильтры» 7 устанавливают необходимый светофильтр. Ручку чувствительности 5 устанавливают в положение «1», отмеченное черным цветом. Ручку «Установка 100 грубо» 4 переводят в крайнее левое положение.

После включения прибора готовят растворы для фотоколориметрирования. Пробирки и кюветы перед проведением анализа тщательно моют и ополаскивают дистиллированной водой. Кюветы можно брать только за те грани, через которые при работе фотометра не проходит луч света.

Одну из кювет заполняют раствором из первой пробирки, предварительно ополоснув ее этим раствором, а другую кювету — дистиллированной водой. Жидкости в кюветы наливают до метки. При необходимости внешние стенки кювет осушают фильтровальной бумагой.

Кювету с дистиллированной водой помещают в дальнейшее отделение кюветодержателя, а кювету с исследуемым раствором — в ближнее отделение. Рычаг смены кювет 6 должен находиться в положении «1». Крышку кюветного отделения закрывают и вращением ручек «Чувствительность», «Установка 100 грубо» и «Установка 100 точно» 3 устанавливают стрелку микроамперметра 9 положение «0» по нижней шкале «Д». Перемещают рычаг смены кювет 6 в положение «2» и записывают полученное по нижней шкале значение оптической плотности в лабораторный журнал. Измерение повторяют.

После окончания измерения оптической плотности исследуемого раствора кювету с этим раствором извлекают из прибора, раствор выливают, кювету промывают дистиллированной водой, ополаскивают раствором из второй пробирки и заполняют этим же раствором. Кювету ставят в ближнее отделение и измеряют оптическую плотность щелочного раствора индикатора аналогично тому, как было описано выше.

По окончании измерений обе кюветы вынимают из прибора и моют дистиллированной водой. Прибор выключают.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ:

Тесты:

1. К физико-химическим методам анализа относятся:

- а) нейтрализация
- б) комплексонометрия
- в) рефрактометрия
- г) эмиссионный спектральный анализ
- д) потенциометрический анализ
- е) поляриметрический анализ

2. Колориметрия относится к:

- а) количественному методу анализа
- б) качественному
- в) гравиметрическому

3. Фотоколориметрия основан на:

- а) взвешивании вещества
- б) выявлении запаха
- в) поглощении анализируемым раствором полихроматического света

4. Фотоколориметрия действует при:

- а) хроматическом свете
- б) нехроматическом свете

5. Процент погрешности в фотоколориметрии:

- а) 3%
- б) 5%
- в) 0,2%

6. В фотоколориметрии и колориметрии измеряют:

- а) интенсивность света, прошедшего через окрашенный раствор, цвет которого дополняет цвет поглощенного света
- б) красноту света, прошедшего через окрашенный раствор

7. Соотнесите фотометрические методы анализа с условиями проведения:

- а) спектрофотометрический
- б) фотоколориметрический

- а) окрашенные растворы
- б) бесцветные растворы
- в) монохроматический свет
- г) не монохроматический свет (полихроматический)
- д) УФ область
- е) видимая область спектра
- ж) спектрофотометр

- 1-
2-

а) закон Бугера-Ламберта-Бера
б) калибровочный график
в) спектр

- 1- 2- 3-

а) закон светопоглощения
б) закон Бугера – Ламберта - Бера
в) закон эквивалентов

а) фотоэлектроколориметр
б) пламенный фотометр
в) спектрофотометр

а) монохроматического излучения
б) гармонического излучения
в) хроматического
г) ломанного излучения

а) оптическую плотность;
б) показатель преломления;
в) рН раствора

а) кювета
б) цилиндр
в) колба

а) совершенно одинаковыми
б) совершенно разными

а) ВИЗУАЛЬНО

- б) при помощи приборов
- в) вычислениями

16. Вещества, поглощающие часть излучения в пределах длин волн 400-760 нм:

- а) окрашены
- б) прозрачны

17. Зависимость оптической плотности от концентрации выражается:

- а) прямой линией
- б) кривой линией
- в) гиперболой
- г) параболой

18. Светофильтр подбирается:

- а) по желанию
- б) в зависимости от длины волны
- в) в зависимости от количества волн

19. Растворы сравнения это:

- а) растворы, с точно известной концентрацией
- б) рабочие растворы
- в) растворы, содержащие все компоненты, кроме определяемого вещества

20. Анализируемый раствор сравнивают с:

- а) любым другим раствором
- б) стандартным раствором
- в) с раствором соли KCl

Тема. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) Классификацию методов анализа.
- б) Виды количественных методов анализа.
- в) Преимущества и недостатки физико-химических методов.
- г) Физико-химические методы анализа.

Студент должен уметь:

- а) Пользоваться оборудованием для проведения фотоэлектроколориметрического анализа.
- б) Определять в растворе концентрации двух компонентов при наличии в их спектрах поглощения участков в которых поглощается лишь один из компонентов.

Теоретическая часть

Этот метод, применяемый чаще других и наиболее совершенный среди методов абсорбционного молекулярного анализа, основан на использовании специальных спектральных приборов—спектрофотометров, позволяющих регистрировать световые потоки в широком интервале изменения длин волн от 185 нм до 1100 нм , т.е. в УФ, видимой и ближней ИК области спектра, и обеспечивающих высокую степень монохроматичности света ($0,2\text{—}5\text{ нм}$), проходящего через анализируемую среду.

В большинстве спектрофотометров, применяемых в аналитической практике, монохроматизация светового потока осуществляется, за счет использования диспергирующих (разлагающих свет в спектр) элементов-призм или дифракционных решеток. Разработаны различные конструкции спектрометров, работающих как по однолучевой (одноканальной) так и по двухлучевой (двухканальной) схеме.

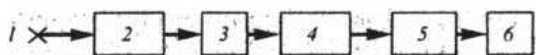


Рис. 2. Принципиальная блок-схема спектрофотометра:

1 — источник излучения; 2—монохроматор; 3— кюветное отделение; 4— приемник излучения (фотоэлементы); 5 — усилитель; 6 – регистратор (отсчетное или записывающее устройство)

На рис. 2 показана принципиальная блок-схема, включающая основные узлы; обеспечивающие работу спектрофотометра.

Свет от источника излучения 1 попадает в монохроматор 2, в котором он разлагается в спектр. Монохроматизованный световой поток проходит после этого через кюветное отделение 3, в котором устанавливаются кюветы с анализируемым раствором и раствором сравнения («нулевым» раствором). Пройдя через кюветы с растворами, световой поток попадает на фотоэлементы приемника излучения 4, в котором энергия светового потока преобразуется в фототок, усиливаемый в блоке усилителя 5, после чего усиленный электрический сигнал регистрируется в блоке регистратора 6 либо в виде спектральной кривой, либо по показанию отсчитывающего устройства.

В качестве источника излучения в спектрофотометрах используют лампы накаливания при работе в видимой области спектра, в которой они обеспечивают непрерывный световой поток (а не линейчатый, даваемый ртутной лампой), и водородные либо дейтериевые лампы — при работе в УФ диапазоне спектра ($200\text{—}350\text{ нм}$).

Для разложения светового луча в спектр в монохроматоре чаще всего используют, как уже говорилось выше, призмы или дифракционные решетки. При работе в видимой и в ближней ИК области используют стеклянные призмы, а также стеклянные конденсоры (линзы) и кюветы. При работе в УФ диапазоне $200\text{—}400\text{ нм}$ применяют кварцевую оптику (призмы, конденсоры, кюветы), так как стекло поглощает УФ лучи.

При использовании спектрофотометров, работающих по однолучевой схеме, в световой поток в кюветном отделении попеременно вносят кювету с раствором сравнения (нулевым раствором) и кювету с анализируемым раствором. В кюветное отделение спектрофотометров, работающих по двухлучевой схеме, устанавливают одновременно обе кюветы: кювету с нулевым раствором — в канал сравнения, кювету с анализируемым раствором — в измерительный канал.

Обе кюветы — с нулевым и с анализируемым растворами — должны быть совершенно одинаковыми, с равной толщиной поглощающего слоя. При толщине поглощающего слоя $l = 1\text{ см}$ допустимое отклонение не должно превышать $\Delta l = \pm 0,005\text{ см}$ при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. Обе кюветы, заполненные чистым растворителем, должны иметь одинаковую оптическую плотность при одной и той же длине волны.

Погрешность измерения длин волн на обычных спектрофотометрах составляет $\pm 2\text{ нм}$

в области 200-800 нм.

Градуировку спектрофотометров по оптической плотности(или по пропусканию) контролируют по стандарту- сернокислому раствору дихромата калия($K_2Cr_2O_7$ и некот.др.)

Разработаны различные приемы спектрофотометрии — прямая (непосредственная), дифференциальная, производная спектрофотометрия, спектрофотометрическое титрование.

Концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе при спектрофотометрических измерениях находят, как и в фотоэлектро- колориметрии, с использованием либо основного закона светопоглощения, либо градуировочных графиков.

Спектрофотометрические методы обладают, по сравнению с фото-электроколориметрическими, большей точностью и чувствительностью, позволяют проводить анализ многокомпонентных систем без разделения компонентов; определять вещества, не поглощающие в видимой области спектра (но имеющие полосы поглощения в УФ диапазоне). Относительные ошибки спектрофотометрических определений не превышают $\pm 2\%$.

В отличие от фотоколориметрии и фотоэлектроколориметрии, спектрофотометрия позволяет не только проводить измерение оптической плотности при фиксированной длине волны, но и получать спектры поглощения в широком спектральном диапазоне.

Из всех фотометрических методов спектрофотометрия применяется наиболее широко при анализе самых различных объектов неорганической и органической природы.

Лабораторная работа .

Спектрофотометрическое определение хрома и марганца при совместном присутствии в растворе прямым методом

Цель работы: Научиться определять в растворе концентрации двух компонентов при наличии в их спектрах поглощения участков в которых поглощается лишь один из компонентов.

Материалы и оборудование:

	шт
1. Спектрофотометр;	1
2. Измерительные кюветы с $l=1\text{см}$;	4
3. Мерные колбы на 100мл;	3
4. Бюретки на 25мл в штативах;	3

Растворы:

1. Стандартный раствор $KMnO_4$ с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л -100мл
2. Стандартный раствор $K_2Cr_2O_7$ концентрацией $1,66 \cdot 10^{-3}$ моль/л -100мл

Задание: Установить концентрации перманганата и бихромата калия в заданном растворе.

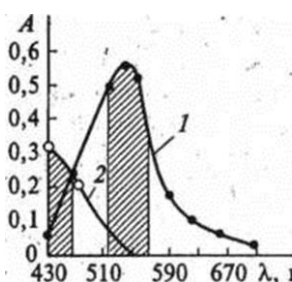


Рис. 2. Спектры поглощения $KMnO_4$ (1) и $K_2Cr_2O_7$ (2), частично накладывающиеся друг на друга

Сущность работы: одновременное определение концентрации двух веществ (хрома и марганца) при их совместном присутствии основано на различии спектров поглощения окрашенных растворов перманганат- и дихромат-ионов. Спектры поглощения определяемых ионов частично накладываются друг на друга (рис. 2). В) этом случае при фотометрировании с разными светофильтрами можно пренебречь светопоглощением лишь одного из компонентов окрашенной смеси. При 550 ± 20 нм поглощает преимущественно перманганат-ион и оптическая

плотность D_{550} обусловлена только перманганат-ионом (незначительным светопоглощением дихромат-иона пренебрегаем). При 430 ± 20 нм поглощают оба аниона и оптическая плотность раствора D_{430} аддитивно(суммарно) складывается из оптической плотности, обусловленной перманганат-ионом, и оптической плотности, обусловленной дихромат-ионом.

Если в растворе присутствует несколько окрашенных веществ, не взаимодействующих между собой, то каждое вещество поглощает свет независимо от других. Суммарное поглощение при данной длине волны D_λ равно сумме поглощений отдельных компонентов при той же длине волны. Этот принцип положен в основу анализа смесей окрашенных веществ. При $\lambda = \text{const}$ и $l = \text{const}$ имеем:

$$D = (\epsilon_A c_A + \epsilon_B c_B + \dots) l$$

Ход работы:

1. Определяем молярные коэффициенты поглощения (погашения) (ϵ) KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при $\lambda = 430$ нм и $\lambda = 550$ нм (KMnO_4), т.к. при этих длинах волн одно из веществ поглощает минимально(рис. 2-спектры поглощения перманганата и бихромата калия)

Для этого измеряем оптические плотности стандартных растворов при $\lambda = 430$ нм и $\lambda = 550$ нм.

Результаты измерений вносим в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты измерений

Измерения	1	2	3	Среднее
$\lambda = 430$ нм $D_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$				
$\lambda = 430$ нм KMnO_4				
$\lambda = 550$ нм KMnO_4				

Расчеты молярных коэффициентов поглощения:

$$\epsilon_{430} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = D / lc$$

$$\epsilon_{430} \text{KMnO}_4 = D / lc$$

$$\epsilon_{550} \text{KMnO}_4 = D / lc$$

2. Определяем концентрации KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в заданном растворе. Для этого трижды измеряем оптические плотности заданного раствора при $\lambda = 430$ нм и $\lambda = 550$ нм. Результаты этих измерений вносим в таблицу 2.

Таблица 2- Результаты измерений

Измерения	1	2	3	Среднее
-----------	---	---	---	---------

D 430				
D 550				

Вычисляем молярную концентрацию C_{KMnO_4}

$$C_{\text{KMnO}_4} = D_{550} / \epsilon_{\text{KMnO}_4} \cdot \lambda$$

Вычисляем молярную концентрацию $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ из формулы:

$$D_{430} = \epsilon_{\text{KMnO}_4} \cdot C_{\text{KMnO}_4} + \epsilon_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

$$C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = (D_{430} - \epsilon_{\text{KMnO}_4} \cdot C_{\text{KMnO}_4}) / \epsilon_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы

1. Чем отличаются физико-химические методы анализа от химических?
2. Что такое колориметрический метод анализа?
3. Как записывается закон Бугера-Ламберта-Бера? Что он выражает?
4. Что такое визуальный и фотоэлектрический метод колориметрического анализа?
5. На чем основан принцип работы фотоэлектроколориметра(спектрофотоколориметра)?
7. Что такое оптическая плотность раствора и как она выражается?
8. В чем сущность метода стандартных серий?
9. Как строится калибровочный график?

10. Каким образом по калибровочному графику можно определить концентрацию исследуемого раствора?
11. Что представляют собой нулевые растворы или растворы сравнения? С какой целью их используют?
12. Как выбирают длину волны и светофильтры при фотоэлектрическом и спектрофотокolorиметрическом методах анализа?
13. Какой метод колориметрии точнее: визуальный или фотоэлектрический (спектрофотокolorиметрический)?

Тесты

1. Укажите, какое из нижеперечисленных выражений характеризует связь между коэффициентом пропускания ($T, \%$) и оптической плотностью (A):

- а) $A = 2 - \ln T$
- б) $A = -\lg T$
- в) $A = 2 - \lg T$
- г) $A = 2 \cdot \lg T$

2. Какой фактор не влияет на величину молярного коэффициента поглощения?

- а) температура
- б) длина волны проходящего света
- в) концентрация раствора
- г) природа вещества

3. В каких единицах выражается молярный коэффициент поглощения, если концентрация выражена в мг/см^3 :

- а) $\text{см}^2/\text{мкг}$
- б) $\text{мкг}/\text{см}^2$
- в) $\text{см}^{-1}/\text{мкг}$
- г) $\text{см}^2/\text{мкг}$

4. Укажите, в каких случаях сохраняется линейная зависимость оптической плотности от концентрации:

- а) состав анализируемого раствора с разбавлением не изменяется
- б) при разбавлении раствора происходит гидролиз определяемого вещества
- в) при разбавлении раствора происходит диссоциация определяемого вещества, например, $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \leftrightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_2 + 3\text{SCN}^-$
- г) с изменением pH раствора происходит смещение равновесия, например, $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

5. Соотнесите узлы приборов, применяемых для анализа по светопоглощению, их назначению:

- а) монохроматизатор
- б) фотоэлементы и фотоумножители
- в) система линз, зеркала линз
- г) вольфрамовые лампы накаливания, ртутные и водородные лампы
- а) создание параллельного пучка света, изменение направления
- б) пропускание излучения с заданной длиной волны
- в) источники излучения
- г) прием излучения, преобразование светового потока в фототок

1- 2- 3- 4-

Хронометраж:

2 часового занятия:

Организационный момент – 3 мин.

Опрос – 20 мин.

Пояснения к выполнению работы – 20 мин.

Выполнение и оформление работы – 47 мин.

1 часового занятия:

Изложение нового материала – 40 мин.

Проверка работ и задание на дом – 5 мин.

Литература:

Основная:

1. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа [Текст] 6 учебник /Ю.Я Харитонов.-6-ое издание, испр. И доп.- ГЭОТАР-Медиа, 2014.
2. Харитонов, Ю.Я Примеры и задачи по аналитической химии (Гравиметрия, экстракция, неводное титрование, физико-химические (инструментальные методы анализа)) учебник М.: Высш. шк., 2014-752с.

Дополнительная:

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия : учеб.: в 2 кн. Кн. 2: Физико-химические методы анализа. - 2007. - 384 с.
2. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: Учебник для вузов / Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В.; ред. Петрухин О.М. - М.: Химия, 2001. – 496 с.
3. Дж. Плэмбек Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение. М.: Мир, 1985.
4. Кириллов В.В., Добрышин К.Д. Практикум по физико-химическим методам анализа. Ч. I. Электрохимические методы анализа. 2-е изд., испр.: Учеб. пособие. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2008. – 162 с.
5. М.И. Равич-Щербо, В.В. Новиков. Физическая и коллоидная химия. М. 1975г., глава IV, с. 88-89.
6. Сайты учебных центров – ЭБС «Консультант студента»

Тема. ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Цель работы: изучить явления поляризации света и оптической активности. Изучить устройство поляриметра и научиться работать с ним. Приобрести начальные умения в определении концентрации оптически активных веществ с помощью поляриметра..

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) классификацию методов анализа.
- б) виды количественных методов анализа.
- в) преимущества и недостатки физико-химических методов.
- г) оптические методы анализа. Основы поляриметрического метода анализа

Студент должен уметь:

- а) пользоваться оборудованием для проведения поляриметрического анализа.
- б) готовить стандартные растворы для построения калибровочного графика.

- в) строить калибровочный график и определять с его помощью концентрации исследуемого раствора.
- г) анализировать различные вещества с помощью поляриметра

Теоретическая часть

Поляриметрический метод основан на измерении угла поворота (вращение плоскости) плоскости поляризации при прохождении поляризованного света через оптически активные вещества. К таковым относятся вещества в молекулах которых имеется хотя бы один ассиметрический атом углерода: углеводы, аминокислоты, белки, антибиотики и многие лекарственные вещества. Оптическая активность обусловлена особенностями строения молекул и кристаллической решетки вещества. Кристаллическая решетка при растворении вещества разрушается, и оптическая активность исчезает. Оптическая активность, вызванная наличием в молекуле асимметрического атома углерода, при растворении вещества сохраняется.

По теории электромагнитных колебаний у естественного светового луча, идущего от любого источника, электромагнитные колебания происходят одинаковым образом во всех плоскостях, пересекающихся по прямой, совпадающей с направлением луча света. При прохождении естественного светового луча через анизотропные кристаллы (специально поляризованные призмы), неодинаково пропускающие колебания в разных плоскостях, на выходе из такого кристалла можно получить световые колебания, происходящие только в одной плоскости, совпадающей с плоскостью главного сечения призмы, а другие колебания света поглощаются призмой. Эту плоскость называют плоскостью колебания поляризованного света, а луч плоскополяризованным. Свойство некоторых материалов, выделять из хаотичных колебаний плоскополяризованные световые колебания, обусловлено особенностями их кристаллической решетки. Такими особенностями обладают, например, прозрачный исландский шпат (CaCO_3) и природный кварц SiO_2 .

Угол вращения плоскости поляризации зависит от природы оптически активного вещества и растворителя, температуры, длины волны света, толщины слоя раствора. При прочих равных условиях значение α зависит также от концентрации раствора, на чем и основан поляриметрический метод анализа.

В зависимости от направления вращения плоскости поляризации, производимого оптически активным веществом, различают право- и левовращающие оптически активные вещества.

В частности сахара, глюкоза, мальтоза относятся к правовращающим оптически активным веществам, фруктоза — к левовращающим. Угол вращения плоскости поляризации пропорционален длине пути, проходимого лучом в активной среде, а также концентрации оптически активного вещества, если это вещество находится в растворенном состоянии.

Оптически активные вещества, вращающие плоскость поляризации по часовой стрелке (если смотреть навстречу лучу света), относятся к правовращающим, а вещества, вращающие плоскость поляризации против часовой стрелки, — к левовращающим. Правое вращение обозначают знаком «+» или буквой D перед названием соединения, а левое вращение — знаком «—» или буквой L.

Оптически активное вещество характеризуется определенным удельным вращением $[\alpha]_D^{20}$, т. е. углом вращения плоскости поляризации при 20°C в монохроматическом свете [желтый свет натриевого пламени и обозначают $[\alpha]_D^{20}$, где D-линия в спектре натрия (589 нм)] раствором, содержащим 100 г вещества в 100 см^3 раствора, причем луч проходит в таком растворе путь, равный 100 мм (1дм):

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100\alpha}{cl},$$

где α —угол вращения плоскости поляризации, град.; c — концентрация раствора, г/100 см³; l — толщина слоя раствора (длина поляриметрической трубки), дм.

Зная удельное вращение исследуемого вещества $[\alpha]_D^{20}$, толщину слоя раствора (l) и угол поворота плоскости поляризации (α), можно найти концентрацию раствора (г/100 мл):

$$C = 100 \cdot \alpha / l[\alpha]_D^{20}$$

Удельное вращение—величина постоянная, но иногда наблюдается изменение удельного вращения в растворах во времени вследствие перехода одной оптической формы вещества в другую. Такое явление (мутаротация) обусловлено таутомерией - равновесной динамической изомерией, сущность которой заключается во взаимном превращении изомеров с переносом какой-либо подвижной группы и соответствующим перераспределением электронной плотности.

В табл. 1 приведены некоторые оптически активные вещества и соответствующие значения удельного вращения. Для мутаротирующих сахаров указаны начальный угол вращения и угол в равновесной системе.

Таблица 13. Оптическая активность некоторых органических веществ (водные растворы, 20° С)

Оптически активные вещества	Формулы	$[\alpha]_D^{20}$, град.
α -Молочная кислота	$\text{CH}_3\text{—CHON—COOH}$	+1,7
D-Винная кислота	HOOC—CH—CH—COOH OH OH	+12,0
L-Винная кислота	То же	–12,0
L-Аскорбиновая кислота	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{HO} \quad \text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{—CH—} \text{—} \text{C} \text{—} \text{C} \text{—} \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$	+21,0
D-Глюкоза	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—(CHON)}_4\text{—C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{H} \end{array}$	+112,2 → +52,5
Фруктоза	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—C—(CHON)}_3\text{—CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	–133,5 → –92,4
Рафиноза	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	+123,1
Сахароза	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	+66,5
Инвертный сахар (смесь глюкозы и фруктозы)	—	–19,5
D-Ксилоза	$\text{O—CH}_2\text{—(CHON)}_3\text{—CHON}$	–93,6 → +18,8
L-Ксилоза	То же	–79,3 → –18,6
Лактоза	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	+85,0 → +55,4
Маннит	$\text{HOCH}_2(\text{CHON})_4\text{CH}_2\text{OH}$	–0,5
Сорбит	$\text{HOCH}_2(\text{CHON})_4\text{CH}_2\text{OH}$	–2,0
Декстрины	—	+194,8

Итак, поляриметрический метод анализа основан на том, что при прохождении луча света через оптически активное вещество кристаллическая решетка пропускает лучи определенного направления колебаний. После выхода из кристалла колебания луча света происходят в одной плоскости (плоскость колебаний поляризованного луча); перпендикулярная ей плоскость называется плоскостью поляризации.

Приборы, с помощью которых измеряют величину угла вращения плоскости поляризации света, называют поляриметрами. Их разновидностью являются целевые приборы – сахариметры, глюкозиметры. Отсчетная шкала таких приборов показывает не угол вращения, а сразу массовую долю (%) сахарозы или глюкозы в растворе.

Поляриметр общего назначения имеет круговую шкалу, вращающуюся вместе с анализатором. Вращением анализатора достигается компенсация угла вращения

плоскости поляризации, осуществляемая оптически активным веществом. Шкала поляриметра разделена на 360° и позволяет измерить угол вращения в дуговых градусах.

Основными частями прибора являются две специальные призмы (никколи). Одна призма неподвижна и служит для поляризации света (поляризатор), другая предназначена для измерения угла вращения плоскости поляризации (анализатор). При установлении николей параллельно друг другу (рис. 1, а) луч света проходит через обе призмы наблюдаемые при этом различные явления зависят от взаимного расположения этих призм. Если анализатор повернуть на 90° относительно поляризатора (рис. 11, б), то луч, вышедший из поляризатора, не проходит через анализатор, в пространстве за анализатором свет гаснет (лучи не проходят). Если при таком положении призм поместить между ними раствор оптически активного вещества (рис. 1, в), то в анализаторе появляется свет. Это объясняется тем, что луч света, вышедший из раствора оптически активного вещества поворачивает плоскость поляризации света из поляризатора, в результате свет проходит через анализатор и становится, виден наблюдателю. Интенсивность освещенности поля зрения зависит от угла вращения, т.е. от концентрации исследуемого раствора. Чтобы вторично достичь темноты, надо повернуть анализатор на соответствующий угол (угол вращения плоскости поляризации).

Анализируемый раствор помещают в поляриметрическую трубку длиной 1, 2 или 4 дм. Выбор длины трубки для решения конкретной аналитической задачи основан на предполагаемом значении угла вращения плоскости поляризации: чем больше этот угол, тем короче должна быть поляриметрическая трубка.

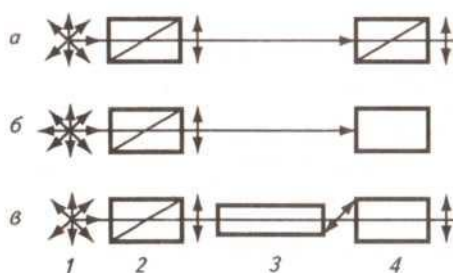


Рис. 1. Схема поляриметра:

а—в — см. текст; 1 — источник неполяризованного света; 2 — поляризатор; 3 — поляриметрическая трубка с раствором оптически активного вещества; 4 — анализатор

При анализе прозрачных растворов их поляриметрируют без предварительного осветления. Мутные и окрашенные растворы требуют специальной подготовки, заключающейся в обработке осветлителями, в качестве которых используют реактив Карреза (растворы солей гексацианоферрата(II) калия и сульфата цинка), растворы ацетата свинца, молибдата аммония, фосфорно-вольфрамовой кислоты и др. Осветлители должны дозироваться в соответствии с прописью метода для данного объекта исследования.

Поляриметрия широко применяется в медицине, биофизике и фармации для определения концентрации оптически активных веществ в растворе, для определения чистоты лекарственных препаратов, изучения превращений биополимеров.

Применение поляриметрии в медицинских и биофизических исследованиях:

- измерение концентрации сахаров в растворах;
- измерение степени спиральности белков;
- исследование переходов спираль-клубок в биополимерах;
- контроль денатурации и ренатурации биополимеров под влиянием температуры и различных химических веществ.

Правила работы на поляриметре СМ-3.

Поляриметр круговой СМ-3 предназначен для измерения угла вращения плоскости поляризации оптически активными прозрачными растворами (рис.2).

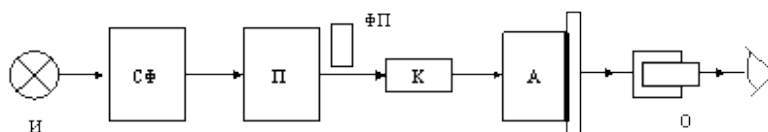


Рис. 2. Оптическая схема поляриметра; И – источник света;

СФ – светофильтр; П – поляризатор; ФП – фазовая пластинка; К – кювета с исследуемым веществом; А – анализатор с отчетным устройством; О – окуляр.

Половина пучка поляризованного света перекрывается фазовой пластинкой (ФП).

Последняя нужна, чтобы обеспечить полутеневое отсчет, который существенно повышает точность измерений (рис. 3).

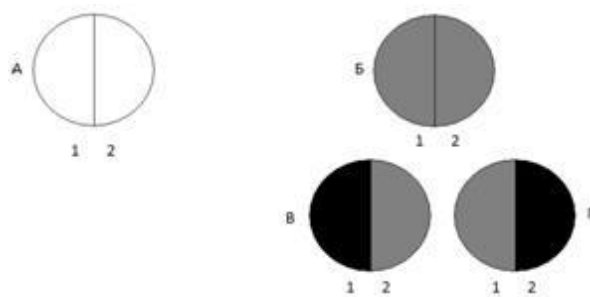


Рис.3. Принцип полутеневого отсчета: кривые – зависимости интенсивности света, прошедшего через и поляризатор + фазовая пластинка при изменении угла поворота анализатора ϕ от 0 до π .

Выполнение работы

Задание 1. Ознакомление с работой поляриметра СМ-3. Конструкция поляриметра схематично представлена на рис.4.

В корпусе прибора (1) расположены источник света, светофильтр, поляризатор, фазовая пластинка. К нему крепится кюветное отделение (2) с поворачивающейся крышкой (3), через окуляр (4) наблюдается изображение полутеневого отсчета (рис.3). Ручкой 5 поворачивают анализатор. Через линзы отчетного устройства (6) рассматриваются шкалы (7) отчетного устройства.

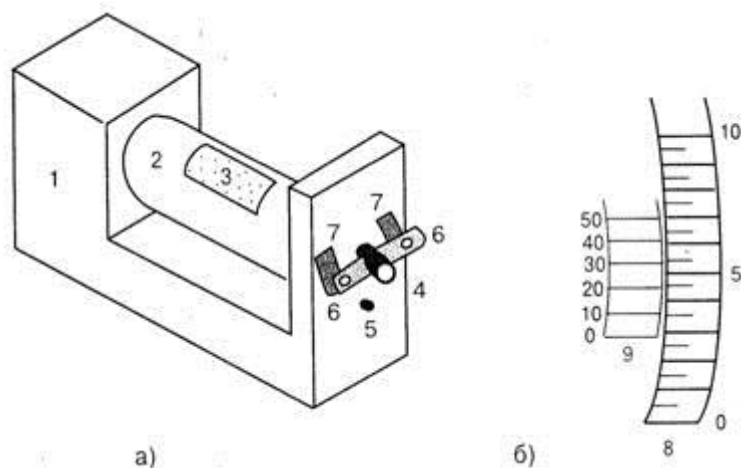


Рис.4. (а) - оптическая схема поляриметра СМ-3а:

1 – корпус; 2 – кюветное отделение; 3 – крышка кюветного отделения; 4 – окуляр; 5 – вращающаяся рукоятка анализатора; 6 – линзы отсчетного устройства; 7 – шкалы отсчетного устройства; схема нониуса (б): 8 – лимб; 9 – шкала нониуса.

Две шкалы отсчетного устройства используются для облегчения измерений растворов лево- и правовращающих веществ. Для правовращающих веществ (веществ с положительным удельным вращением $[\alpha_0]D$) используется левая шкала, при этом углы вращения составляют $0-35^\circ$. Для левовращающих веществ (веществ с отрицательным удельным вращением $[\alpha_0]D$) также используется левая шкала, при этом углы вращения составляют $360-325^\circ$ - величина угла вращения равна отсчету по левой шкале минус 360° . В отсчетном устройстве используется нониус.

Нониус - это устройство, состоящее из двух расположенных рядом шкал и служащее для повышения точности отсчета. На рис.4 показана схема отсчета по правой шкале - для левой отсчет производится аналогично. Первой шкалой является круговой лимб (8) (на рисунке показана его часть), второй шкалой - шкала нониуса (9).

Отсчет показания анализатора производится следующим образом. Сначала находят число минимального количества градусов (с точностью до $0,5^\circ$), на которое указывает нуль нониуса - на рис.4 это $2,5^\circ$. Затем к этому значению прибавляют десятые и сотые доли градуса, соответствующие тому штриху нониуса, который точнее всего совпадает с каким-либо штрихом лимба (вся шкала нониуса составляет $0,50^\circ$). Например, на рис. 46 таким делением на шкале нониуса является 20, т.е. $0,20^\circ$. Таким образом, на рисунке положение анализатора характеризуется углом $\varphi = 2,5^\circ + 0,20^\circ$.

Порядок работы на приборе:

1. Включите поляриметр в сеть. Выключателем «сеть», расположенным на задней стенке прибора, включите прибор. Через 5 мин. прибор готов к работе.
2. Вращением втулки на окуляре (4) установите окуляр так, чтобы видеть резкое изображение линии раздела правой и левой части поля сравнения.
3. Вращением рукоятки (5) добейтесь одинаковой яркости обеих полей зрения при наименьшей их освещенности.
4. Запишите соответствующий отсчет вращения φ_0 без образца в таблицу. Поверните немного анализатор и повторите измерения по п.3. Всего сделайте три измерения: φ_{01} , φ_{02} , φ_{03} и найдите среднее значение угла вращения без образца φ_0 ср.
5. Откройте крышку (3) кюветного отделения (2) и поместите в него кювету с раствором глюкозы.
6. Проведите действия по п. 2-4 и по результатам трех измерений угла вращения φ_1 , φ_2 , φ_3 найдите среднее значение этой величины $\varphi_{\text{ср}}$, а также угол вращения плоскости поляризации раствором глюкозы $\alpha = \varphi_{\text{ср}} - \varphi_0$. Данные занесите в таблицу.

Лабораторная работа.

Поляриметрическое определение содержания глюкозы в водном растворе.

Цель работы: Научиться определять содержание в растворах оптически активных веществ.

Материалы и оборудование:

1. Лабораторный поляриметр		
2. Поляриметрическая кювета (трубка)		
3. Мерные колбы на 50мл		
4. Салфетки из фильтровальной бумаги		
5. Растворы глюкозы с концентрацией:		мл
	5%	50
	10%	50
	15%	50
	20%	50
6. Контрольный раствор глюкозы	X %	50

Ход работы

1.Определение угла вращения плоскости поляризации оптически активными растворами

Определение нулевого отсчета производят с кюветой, наполненной дистиллированной водой. Вращением втулки наблюдательной трубки установить окуляр по глазу на резкое изображение линии раздела полей сравнения. После этого, вращая ручку 5 (см. рис.4), повернуть анализатор и добиться равенства яркостей полей сравнения в чувствительном положении. При этом в поле зрения не должно наблюдаться окрашивания частей поля зрения и не должно быть заметно резкого выделения стороны хроматической фазовой пластинки. Если в поле зрения наблюдается окрашивание, то необходимо немного отжать покровные стекла кюветы. Установку на равномерную яркость полей сравнения повторить пять раз со снятием отсчетов по шкале лимба и отсчетного устройства и вычислением среднего арифметического значения. Полученное значение является нулевым отсчетом.

Оптически активные растворы, которые подлежат исследованию, должны быть прозрачными, не иметь взвешенных частиц. Для определения угла вращения плоскости поляризации кювету с исследуемым раствором поместить в кюветное отделение поляриметра и закрыть крышкой. Затем установить втулкой окуляр наблюдательной трубки по глазу на резкое изображение линии раздела полей сравнения.

Плавным и медленным поворотом анализатора при помощи ручки 5 установить равенство яркостей полей сравнения и снять отсчет следующим образом: определить, на сколько градусов повернута шкала лимба по отношению к шкале первого отсчетного устройства, затем по штрихам первого и второго отсчетных устройств, совпадающим со штрихами шкалы лимба, отсчитать доли градуса.

Величина отсчета по нониусу $0,02^\circ$.

Оцифровка отсчетного устройства: «10» соответствует $0,10^\circ$; «20» соответствует $0,20^\circ$ и т. д.

К числу градусов, взятых по шкале лимба первого отсчетного устройства, прибавить средний арифметический отсчет по шкале первого и второго отсчетного устройства. Таких наводок сделать пять и взять среднее арифметическое из них. Из полученного

среднего арифметического отсчета вычесть нулевой отсчет.

Пример 1. При определении нулевого положения с кюветой, наполненной дистиллированной водой, был получен результат $0,06^\circ$ (рисунок 4), а после ввода кюветы, наполненной исследуемым раствором, получен отсчет $3,56^\circ$ (рисунок 6). Разность в отсчетах между конечной и начальной установками равна углу вращения плоскости поляризации исследуемого раствора:

$$3,56^\circ - 0,06^\circ = 3,50^\circ$$

Пример 2. После ввода кюветы, наполненной исследуемым раствором с левым вращением, был получен результат $357,14^\circ$.

В этом случае нулевой отсчет следует принять равным $360,06^\circ$. Разность между конечным и нулевым отсчетом равна углу вращения плоскости поляризации исследуемого раствора:

$$357,14^\circ - 360,06^\circ = -2,92^\circ$$

Примечание - Если температура окружающей среды отличается от $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$, то для обеспечения измерения с погрешностью $\pm 0,04^\circ$ необходимо учитывать зависимость угла вращения плоскости поляризации от температуры.

Табл.1

Порядок нулевого отсчета	1	2	3	4	5	Среднее
Отсчет со зна-ком(+) или (-).						

2. Калибровка прибора по растворам глюкозы с концентрациями 5, 10, 15, 20%.

Перед началом измерений необходимо убедиться в полной чистоте кюветы. Если есть сомнения в чистоте кюветы, ее разбирают и тщательно прополаскивают струей дистиллированной воды, а затем осушают фильтровальной бумагой пропитанной этиловым спиртом. Также очищают и покровные стекла кюветы. При сборке на один конец кюветы накладывают покровное стекло, резиновую прокладку и навинчивают крепежную гайку. Затем кювету наполняют раствором глюкозы с концентрацией 5% до тех пор пока на верхнем конце кюветы не появится выпуклый мениск. Мениск сдвигается в сторону надвиганием на край кюветы другого покровного стекла. На это покровное стекло также накладывают резиновое колечко (прокладку) и наворачивают крепежную гайку, но не туго. В заполненной и закрытой кювете не должно быть пузырьков воздуха, а покровные стекла с наружной стороны необходимо протереть тщательно и насухо. Подготовленную кювету помещают в гнездо прибора между поляризатором и анализатором.

Далее все операции заполнения кюветы и измерения значений угла поворота плоскости поляризации светового луча повторяют с растворами других концентраций, предварительно вылив из кюветы предыдущий раствор.

Результаты измерений заносят в таблицу 2.

Таблица 2 – Измерение значения α калибровочных растворов глюкозы

Порядок измерений	1	2	3	4	5	$\alpha_{\text{ср}}$

Концентрация глюкозы, С %						
5						
10						
15						
20						

По средним значениям α строят калибровочный график в координатах α - С, % (рис 3).

3. Определение концентрации глюкозы в контрольном растворе. Соблюдая ту же последовательность, что и при работе с калибровочными растворами контрольным раствором заполняют колориметрическую кювету и проводят измерения угла поворота плоско поляризованного луча.

Результаты измерений заносят в таблицу 3.

Таблица 3

Порядок измерений	1	2	3	4	5	Среднее значение
α'						

По среднему значению α на калиброванном графике определяют концентрацию контрольного раствора.

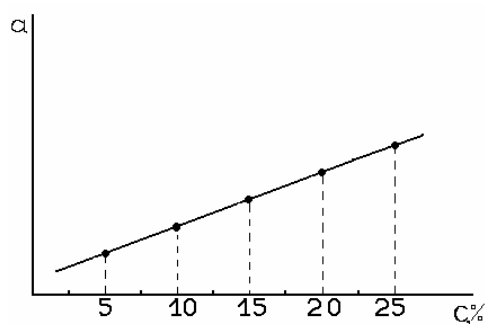


Рисунок 3 – Калибровочный график

Заканчивая работу, раствор из поляриметрической кюветы выливают. Саму кювету и покровные стекла вымывают и насухо протирают фильтровальной бумагой. Все измерения вращательной способности растворов необходимо проводить при температуре в пределах $20 \pm 5^\circ\text{C}$.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Вопросы к защите работы:

1. Основы поляриметрического метода анализа.
2. Определение для оптически активных веществ.
3. Формула расчета для угла вращения плоскости поляризации.
4. Определение для плоскости поляризации.
5. Для чего в поляриметре установлен поляризатор?
6. Какую роль в поляриметре играют светофильтры?
7. Относится ли глюкоза к оптически активным веществам?
8. Химические свойства глюкозы.
9. Фармакологическое действие растворов глюкозы на организм человека.
10. Сколько грамм глюкозы необходимо для приготовления 50 г: а) 5% раствора; б) 10% раствора; в) 15% раствора; г) 20% раствора; д) 25% раствора.
11. Порядок коррекции поляриметра по дистиллированной воде.
12. Почему при заполнении кюветы раствором не допускается образование пузырьков воздуха внутри кюветы?
13. Почему для расчетов берется среднее значение?
14. Как провести расчет концентрации раствора методом калибровочного графика?

Лабораторная работа

Определение подлинности и чистоты лекарственных веществ из класса углеводов с использованием метода поляриметрии

Цель работы: Освоить практические навыки работы на поляриметре. Уметь провести настройку прибора. Проводить определения угла вращения плоскости поляризации для исследуемых растворов.

Материалы и оборудование:

1. Лабораторный поляриметр
2. Поляриметрическая кювета (трубка)
3. Мерные колбы на 50мл
4. Салфетки из фильтровальной бумаги
5. Растворы глюкозы с концентрацией:

шт

5%

мл
50

	10%	50
	15%	50
	20%	50
6. Контрольный раствор глюкозы	X %	50
7. Раствор гидроксида аммония	10%.	50
8. Вода очищенная		

Ход работы

1. Определить значение угла вращения плоскости поляризованного света растворителя (воды очищенной).

Трубка поляриметра заполняется водой очищенной и споласкивается. Затем трубку заполняют водой очищенной доверху с тем, чтобы образовался небольшой бугорок, который сдвигают покровным стеклом с таким расчетом, чтобы под ним не оставался пузырек воздуха. После этого закрывают наконечником. Трубку помещают в прибор и закрывают крышку. В зрительном окуляре прибора находят такое положение, при котором наблюдаемое поле будет в) равномерно окрашено (такое состояние находится между крайними положениями а) светлой полосой по центру и затемненными краями и б) затемненной полосой по центру и светлыми краями)
Установив равномерно окрашенное поле находят значение угла вращения растворителя по шкале пронумерованной в градусах с точность до десятых долей.

2. Определить значение угла вращения плоскости поляризованного света исследуемого раствора глюкозы.

Трубка поляриметра споласкивается исследуемым раствором и затем заполняет им доверху аналогично, как и чистым растворителем. Затем помещается в прибор и закрывается. Далее поступают также как и при определении угла вращения чистого растворителя, т.е. в окуляре находят положение равномерно окрашенного поля и считывают по шкале угол вращения.

3. Определение угла вращения плоскости поляризованного света раствора глюкозы и удельного вращения.

Для определения угла вращения плоскости поляризованного света определяют разницу между углом вращения раствора глюкозы и углом вращения растворителя (воды очищенной) с учетом знака заряда значений по формуле: $[\alpha] = \alpha_{\text{глюкоза}} - \alpha_{\text{вода}}$

Для определения показателя удельного вращения $[\alpha]^{1\%}_{1\text{см}}$ расчет ведут по формуле:

$$[\alpha]^{1\%}_{1\text{см}} = \alpha \cdot 100 / Cl,$$

где α – угол вращения раствора глюкозы;

100 – выражение в процентах;

c – концентрация раствора глюкозы;

l – толщина слоя раствора в дм.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Вопросы к защите работы:

1. Дать определение понятию «поляриметрия».
2. В чем заключается сущность поляриметрического определения подлинности лекарственных веществ?
3. В чем заключается сущность поляриметрического определения чистоты лекарственных веществ
4. Какой механизм лежит в основе метода поляриметрии?
5. Какими понятиями характеризуется поляриметрия?
6. Основные законы поляриметрии.
7. Для решения, каких задач фармацевтического анализа может применяться поляриметрия?
8. Какая аппаратура используется в поляриметрии?
9. Дать сравнительную характеристику метода поляриметрии с другими методами, используемыми в фармацевтическом анализе.

Лабораторная работа

Определение подлинности и чистоты лекарственных веществ из класса антибиотиков с использованием метода поляриметрии

Цель работы: Совершенствовать практические навыки работы на поляриметре. Уметь провести настройку прибора. Проводить определения угла вращения плоскости поляризации для исследуемых растворов.

Материалы и оборудование:

1. Лабораторный поляриметр
2. Поляриметрическая кювета (трубка)
3. Мерные колбы на 50мл
4. Салфетки из фильтровальной бумаги
5. Растворы глюкозы с концентрацией:

мл

5%	50
10%	50
15%	50
20%	50

6. Контрольный раствор глюкозы	X %	50
7. Хлорамфеникол (левомицетин)		
8. Спирт этиловый	95%	50

Ход работы

1. Определить значение угла вращения плоскости поляризованного света растворителя (спирта этилового 95%).

Трубка поляриметра заполняется спиртом и споласкивается. Затем трубку заполняют спиртом доверху с тем, чтобы образовался небольшой бугорок, который сдвигают покровным стеклом с таким расчетом, чтобы под ним не оставался пузырек воздуха. После этого закрывают наконечником. Трубку помещают в прибор и закрывают крышку. В зрительном окуляре прибора находят такое положение, при котором наблюдаемое поле будет в) равномерно окрашено (такое состояние находится между крайними положениями а) светлой полосой по центру и затемненными краями и б) затемненной полосой по центру и светлыми краями)

Установив равномерно окрашенное поле, находят значение угла вращения растворителя по шкале, пронумерованной в градусах с точность до десятых долей.

2. Определить значение угла вращения плоскости поляризованного света исследуемого спиртового раствора левомицетина.

Трубка поляриметра споласкивается исследуемым раствором и затем заполняет им доверху аналогично, как и чистым растворителем. Затем помещается в прибор и закрывается. Далее поступают также как и при определении угла вращения чистого растворителя, т.е. в окуляре находят положение равномерно окрашенного поля и считывают по шкале угол вращения.

3. Определение угла вращения плоскости поляризованного света спиртового раствора левомицетина и показателя удельного вращения.

Для определения угла вращения плоскости поляризованного света определяют разницу между углом вращения раствора левомицетина и углом вращения растворителя (спирта этилового 95%) с учетом знака заряда значений по формуле: $[\alpha] = \alpha_{\text{левомицетин}} - \alpha_{\text{спирт}}$

Для определения показателя удельного вращения $[\alpha]^{1\%}_{1\text{см}}$ расчет ведут по формуле:

$$[\alpha]^{1\%}_{1\text{см}} = \alpha 100 / Cl,$$

где α – угол вращения спиртового раствора левомицетина;
 100 – выражение в процентах;
 c – концентрация раствора левомицетина;
 l – толщина слоя раствора в дм.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Вопросы к защите работы:

1. Какие факторы влияют на угол вращения плоскости поляризации?
2. Какая зависимость определяет показатель удельного вращения?
3. Каким образом растворитель влияет на результаты поляриметрического метода анализа?
4. Чем объясняется влияние длины волны на угол вращения плоскости поляризации?
5. Чем объясняется влияние концентрации на угол вращения плоскости поляризации?
6. На чём основано применение поляриметрии для определения чистоты лекарственных веществ?
7. В чём причина того, что метод фотометрии используется чаще, чем метод поляриметрии.
8. Какие факторы необходимо учитывать при выборе метода для определения подлинности?
9. Что необходимо учитывать при использовании метода поляриметрии для определения подлинности в лекарственных формах сложного состава?

Задания для самостоятельной работы.

Контрольные вопросы.

1. Основная задача поляриметрического метода анализа? Какую информацию для фармацевтического анализа несет величина, которая измеряется при помощи поляриметра?
2. Сущность поляриметрического метода анализа?
3. Свойства кристаллической решётки пропускать лучи определённого направления?
4. Поляризованный луч – определение? Как способность света к поляризации используется в фармацевтическом анализе?
5. Плоскость поляризации - определение?
6. Плоскость колебания – определение?
7. Классификация веществ и растворов в зависимости от их отношения к поляризованному свету?
8. Дайте определение оптически неактивных веществ? Пример.
9. Дайте определение оптически активные вещества? Пример. Как это свойство веществ используется в фармацевтическом анализе?
10. Основные факторы, указывающие на оптически активные вещества?
11. Типы оптически активных веществ в зависимости от основных факторов?

12. Угол вращения (α) – определение?
13. От каких факторов зависит угол вращения (α)? Написать формулу для расчёта угла вращения?
14. Назначение прибора поляриметра?
15. Основные узлы прибора поляриметра? Их назначение.
16. Оптическая схема поляриметра?
17. Правила пользования и установки поляриметрической кюветы?
19. Назначение полей сравнения?
20. Что происходит с лучом света когда он входит в призму Николя?
21. Подготовка прибора к работе?
22. Особенности строения шкалы поляриметра и правила отсчёта по ней?
23. Установка нуля на приборе поляриметр?
24. Проведение измерений на приборе поляриметр?
26. Каков принцип выбора длины поляриметрической трубки?

Обучающие задачи.

Величину отклонения плоскости поляризации от начального положения, выраженную в угловых градусах, называют углом вращения и обозначают α . Величина угла зависит от природы оптически активного вещества, толщины слоя вещества, температуры и длины волны света. Величина угла вращения прямо пропорциональна толщине слоя. Для сравнительной оценки способности различных веществ вращать плоскость поляризации вычисляют так называемое удельное вращение. Удельным вращением называют вращение плоскости поляризации, вызванное слоем вещества толщиной 1 дм при пересчете на содержание 1 г вещества в 1 мл объема. Для жидких веществ удельное вращение определяют по формуле:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l \cdot d}.$$

Для растворов веществ:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l \cdot d}.$$

где α - измеренный угол вращения в градусах; l - толщина слоя жидкости, дм; c - концентрация раствора, выраженная в граммах на 100 мл раствора; d - плотность жидкости.

Величина удельного вращения зависит также от природы растворителя и концентрации раствора. При замене растворителя может изменяться не только величина угла вращения, но и его направление. Во многих случаях удельное вращение постоянно лишь в определенном интервале концентраций. В интервале концентраций, при которых удельное вращение постоянно, можно по углу вращения рассчитать концентрацию вещества в растворе:

$$C = \frac{\alpha \cdot 100}{[\alpha]_D^{20} \cdot l}.$$

1. Пластинку кварца толщиной $L = 2$ мм поместили между параллельными николями, в результате чего плоскость поляризации монохроматического света повернулась на угол $\varphi = 53^\circ$. Какой наименьшей толщины $L_{\min}$ следует взять пластинку, чтобы поле зрения поляриметра стало совершенно темным?

Дано:

$$\varphi = 53^\circ$$

$$\varphi_2 = 90^\circ$$

$$L = 2 \text{ мм}$$

$$L_{\min} = ?$$

Решение.

Угол поворота плоскости колебаний света, проходящего через слой вещества толщиной L , с постоянной вращения α равен: $\varphi = \alpha \times L$. Откуда постоянная вращения равна $\alpha = \frac{\varphi}{L}$.

Для того чтобы свет не проходил необходимо повернуть плоскость поляризации света на угол 90° . Поэтому $\alpha \times L_{\min} = \varphi_2$. Откуда $L_{\min} = \frac{\varphi_2}{\alpha} = \frac{\varphi_2}{\varphi} \times L$.

Угол φ может принимать значения 90° ; $90^\circ + 360^\circ$; $90^\circ + 720^\circ$. Но минимальная толщина пластины достигается при

$$\varphi = 90^\circ. \text{ Поэтому } L_{\min} = \frac{90^\circ}{53^\circ} \times 2 \text{ мм} = 3,4 \text{ мм}.$$

2. Кварцевую пластинку поместили между скрещенными николями. При какой наименьшей толщине $L_{\min}$ кварцевой пластины поле зрения между николями будет максимально просветлено. Постоянная вращения α кварца равна 27 град/мм.

Дано:

$$\alpha = 27 \text{ град/мм}$$

$$\varphi = 90^\circ$$

$$L_{\min} = ?$$

Решение.

Угол поворота плоскости колебаний света, проходящего через слой вещества толщиной L , с постоянной вращения α равен: $\theta = \alpha \times L$.

Для того чтобы проходил свет необходимо повернуть плоскость поляризации света на угол 90° , так как изначально николи скрещены. Поэтому $\theta = \varphi$. Откуда $\alpha \times L = \varphi$. Поэтому

$$L = \frac{\varphi}{\alpha}. \text{ Угол } \varphi \text{ может принимать значения } 90^\circ; 90^\circ + 360^\circ; 90^\circ + 720^\circ. \text{ Но минимальная}$$

$$\text{толщина пластины достигается при } \varphi = 90^\circ. \text{ Поэтому } L_{\min} = \frac{90^\circ}{27^\circ / \text{мм}} = 3,33 \text{ мм}.$$

3. При прохождении света через трубку длиной $L_1 = 20$ см, содержащую раствор сахара концентрацией $C_1 = 10\%$, плоскость поляризации света повернулась на угол $\theta_1 = 13,3^\circ$. В другом растворе сахара, налитом в трубку длиной $L_2 = 15$ см, плоскость поляризации повернулась на угол $\theta_2 = 5,2^\circ$. Определить концентрацию C_2 второго раствора.

Дано:

$$\theta_1 = 13,3^\circ$$

$$L_1 = 20 \text{ см}$$

$$C_1 = 10\%$$

$$\theta_2 = 5,2^\circ$$

$$L_2 = 15 \text{ см}$$

$$C_2 = ?$$

Решение.

В случае раствора угол поворота плоскости колебаний света, проходящего через слой толщиной L , вещества концентрацией C равен: $\theta = \alpha \times C \times L$. Откуда $\theta_1 = \alpha \times C_1 \times L_1$,

$$\text{поэтому } \alpha = \frac{\theta_1}{C_1 \times L_1}.$$

С другой стороны $\theta_2 = \alpha \times C_2 \times L_2$. Откуда концентрация равна

$$C_2 = \frac{\theta_2}{\alpha \times L_2} = \frac{\theta_2 \times L_1}{\theta_1 \times L_2} \times C_1. \text{ Подставляем числа.}$$

$$C_2 = \frac{5,2^\circ \times 0,2 \text{ м}}{13,3^\circ \times 0,15 \text{ м}} \times 10\% = 5,2\%$$

4. Определить удельное вращение $[\alpha_0]$ для раствора сахара, если при прохождении света через трубку с раствором угол поворота плоскости поляризации равен $\alpha = 22^\circ$. Длина трубки равна $L = 10 \text{ см}$, концентрация раствора равна $C = 0,33 \text{ г/см}^3$.

Дано:

$$\alpha = 22^\circ$$

$$L = 10 \text{ см}$$

$$C = 0,33 \text{ г/см}^3$$

$$[\alpha_0] = ?$$

Решение.

$$\alpha = [\alpha_0]CL \rightarrow [\alpha_0] = \alpha / (CL) = 22 / (0,33 \times 10) = 6,65 \text{ град} \cdot \text{см}^2 / \text{г}.$$

$$\text{Ответ: } [\alpha_0] = 6,65 \text{ град} \cdot \text{см}^2 / \text{г}.$$

5. Определить толщину L кварцевой пластинки, для которой угол поворота плоскости поляризации света с длиной волны $\lambda = 509 \text{ нм}$ равен $\alpha = 180^\circ$. Постоянная вращения в для этой длины волны $\alpha_0 = 29,7 \text{ град/мм}$

Дано:

$$\alpha = 180^\circ.$$

$$\alpha_0 = 29,7 \text{ град/мм}$$

$$L = ?$$

Решение

$$\alpha = \alpha_0 L \rightarrow L = \alpha / \alpha_0 = 180 / 29,7 = 6,06 \text{ мм}.$$

$$\text{Ответ: } L = 6,06 \text{ мм}.$$

Задачи.

1. Пластинку кварца толщиной 1,5 мм поместили между параллельными николями, в результате чего плоскость поляризации монохроматического света повернулась на угол 27° . Какой наименьшей толщины следует взять пластинку, чтобы поле зрения поляриметра стало совершенно темным?
2. Раствор сахара, налитый в трубку длиной $L=20$ см, поворачивает плоскость поляризации света ($\lambda=0,5$ мкм) на угол $\alpha = 30^\circ$. Найти концентрацию сахара в растворе, если удельное вращение, вызываемое раствором сахара для этой длины волны $[\alpha_0] = 6,67$ град·см²/г.
3. Раствор глюкозы с концентрацией $C_1 = 0,28$ г/см³, налитый в кювету сахариметра, поворачивает плоскость поляризации света на угол $\alpha_1 = 32^\circ$. Определить концентрацию C_2 глюкозы в кювете той же длины, если раствор вращает плоскость поляризации на угол $\alpha_2 = 24^\circ$.
4. Определить удельное вращение $[\alpha]$ раствора сахарозы тростника, если угол поворота плоскости поляризации $\varphi = 17$ градусов при длине трубки с раствором $L = 10$ см. Концентрация раствора $C = 0,25$ г/см³
5. Раствор сахара с концентрацией $0,40$ г/см³, налитый в стеклянную трубку поворачивает плоскость поляризации света на 30 градусов. Удельное вращение глюкозы 75 град/дм на 1 г/см³ концентрации. Определить длину трубки?
6. Раствор глюкозы с массовой концентрацией $C_1 = 0,21$ г/см³, находящийся в стеклянной трубке, поворачивает плоскость поляризации монохроматического света, проходящего через раствор, на угол $\varphi_1 = 24^\circ$. Определите массовую концентрацию C_2 глюкозы в другом растворе в трубке такой же длины, если он поворачивает плоскость поляризации на угол $\varphi_2 = 18^\circ$.
7. Раствор сахарозы с массовой концентрацией $C_1 = 280$ г/см³, содержащейся в стеклянной трубке, поворачивает плоскость поляризации монохроматического света, проходящего через раствор, на угол $\varphi_1 = 32^\circ$. Определите массовую концентрацию C_2 сахарозы в другом растворе в трубке такой же длины, если он поворачивает плоскость поляризации на угол $\varphi_2 = 24^\circ$.
8. Угол поворота плоскости поляризации желтого света натрия при прохождении через трубку с раствором сахара равен 40° . Длина трубки $L=15$ см. Удельное вращение $[\alpha]$ сахара равно $1,17 \cdot 10^2$ рад·м³/м·кг

Тесты

1. Способность вещества вращать плоскость поляризованного света - это...
 - а) преломление
 - б) отражение
 - в) поляризация
 - г) оптическое вращение
2. Поляриметрия - это метод позволяющий определить...
 - а) магнитное поле, излучаемое веществом
 - б) степень поляризации света и величину угла поворота плоскости поляризации
 - в) концентрацию оптически активного вещества в растворе
 - г) чистоту оптически активного вещества
3. Назовите единицу измерения угла оптического вращения;
 - а) радиан
 - б) градус

- в) миллиметр
- г) моль

4. В состав поляриметра входят все части кроме:

- а) поляризатор
- б) анализатор
- в) рефрактометр
- г) кювета

5. Для измерения величины угла оптического вращения с целью установки концентрации:

- а) устанавливают нулевую точку при помощи растворителя
- б) раствором вещества наполняют кювету поляриметра
- в) настраивают базовую линию детектора
- г) погружают пластинку в камеру с системой растворителей

6. В основе поляризметрического метода лежит явление:

- а) вращения плоскости поляризованного света
- б) поглощения света
- в) дифракции света
- г) поляризации электрода

7. Удельное вращение - это

- а) константа при определенных условиях опыта
- б) вращение вещества при его нагревании
- в) угол вращения плоскости поляризованного света, вызванный слоем вещества толщиной в 1 дм при концентрации раствора, равной 1%
- г) величина концентрации оптически активного вещества

8. Величина удельного вращения зависит от следующих факторов:

- а) длина поляризованной трубки
- б) концентрация вещества
- в) природа анализируемого вещества
- г) природа растворителя

9. Удельное вращение измеряется:

- а) в угловых градусах
- б) в милливольтгах
- в) в градусах Кельвина
- г) безразмерная величина

10. Основными узлами поляриметра являются:

- а) поляризатор
- б) кювета
- в) анализатор
- г) окуляр

11. Поляризметрический метод анализа используется :

- а) для определения концентрации вещества
- б) для установления подлинности
- в) для определения чистоты вещества
- г) для определения количества влаги

12. В поляриметрии при анализе глюкозы применяют:

- а) вазелиновое масло
- б) этиловый спирт
- в) раствор аммиака
- г) воду очищенную

13. Поляриметрия основана на явлении:

- а) поглощения электромагнитного спектра
- б) преломления, изменении прямолинейного распространения света при переходе из одной среды в другую
- в) испускания света определенной длины волны
- г) вращения плоскости поляризации

14. Метод поляриметрии основан на измерении поглощения электромагнитного излучения:

- а) да
- б) нет
- в) только в случае количественного определения
- г) только в случае качественного анализа

15. Поляриметрию относят к оптическим методам:

- а) да
- б) нет
- в) только в случае количественного определения
- г) только в случае качественного анализа

16. Недостатки метода поляриметрии при количественном анализе:

- а) узкий диапазон определяемых концентраций
- б) большие затраты времени
- в) использование значительных количеств вспомогательных реактивов
- г) невозможность работы в области низких и высоких концентраций веществ

17. Для количественного определения лекарственных средств метод поляриметрии наиболее рационален по сравнению с титриметрией:

- а) да
- б) нет
- в) при определении наличия изомеров
- г) при анализе рацематов

18. Поляриметр состоит из следующих основных элементов:

- а) вспомогательная откидная призма, основная измерительная призма, призмы компенсатора, поворотная призма, окуляр.
- б) осветительное зеркало, светофильтр, поляризатор, кювета для исследуемого раствора, анализатор, объектив, окуляр.
- в) осветительное зеркало, светофильтр, поляризатор, кювета для исследуемого раствора, объектив, окуляр.
- г) осветительное зеркало, вспомогательная откидная призма, основная измерительная призма, конденсатор, поворотная призма, окуляр.

19. Укажите правильную последовательность выполнения анализа на поляриметре:

- а) внесение исследуемого образца в прибор
- б) установка нулевой точки

- в) определение угла вращения исследуемого раствора
- г) подготовка прибора

20. Причины возникновения погрешностей при проведении поляриметрического анализа:

- а) определение при концентрации веществ менее 5%
- б) определение при длине волны 589,3 нм
- в) измерение при температуре меньше 20°C
- г) измерение при температуре больше 20°C

21. В поляриметрическом методе анализа используют поток света:

- а) монохроматический
- б) полихроматический

22. Метод поляриметрии используют:

- а) для качественного определения лекарственных веществ
- б) для количественного определения лекарственных веществ
- в) для установления наличия примесей в лекарственных веществах
- г) для определения растворимости лекарственных веществ

23. При поляриметрии используют растворы:

- а) окрашенные
- б) бесцветные
- в) прозрачные
- г) мутные

24. Источником излучения в поляриметрическом методе анализе служит:

- а) лампа накаливания
- б) водородная лампа
- в) стержень из карбида кремния
- г) солнечный свет

1- ; 2- ; 3- ; 4- ; 5- ; 6- ; 7- ; 8- ; 9- ; 10- ; 11- ; 12- ; 13- ; 14- ; 15- ; 16- ;
17- ; 18- ; 19- ; 20- ; 21- ; 22- ; 23-

Хронометраж:

2 часового занятия:

Организационный момент – 3 мин.

Опрос – 20 мин.

Пояснения к выполнению работы – 20 мин.

Выполнение и оформление работы – 47 мин.

1 часового занятия:

Изложение нового материала – 40 мин.

Проверка работ и задание на дом – 5 мин.

Литература:

Основная:

1. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа[Текст]6 учебник /Ю.Я Харитонов.-6-ое издание., испр. И доп.- ГЭОТАР-Медиа, 2014.
2. Харитонов, Ю.Я Примеры и задачи по аналитической химии (Гравиметрия, экстракция, неводное титрование, физико-химические (инструментальные методы анализа)) учебник М.: Высш. шк., 2014-752с.

Дополнительная:

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия : учеб. : в 2 кн.. Кн. 2Физико-химические методы анализа. - 2007. - 384 с.
- 2 .Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа : Учебник для вузов / Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В.; ред. Петрухин О.М. - М. : Химия,2001. – 496 с.
3. Основы аналитической химии: В 2 кн. / Под ред. Ю.А. Золотова -: Высшая школа, 2002-. Методы химического анализа -494с. ISBN 5-06-003559-X (кн.2).
4. Е.В.Барковский, С.В.Ткачев, Л.И.Пансевич, Т.В.Латушко, О.П.Болбас - Основы биофизической и коллоидной химии. Учеб.-метод. Пособ. для студ. мед.вуз. .Минск, 2008
5. Родина, Т.А. Методы химического анализа (избранные главы) : учеб. пособие: / Т.А. Родина, В.И. Митрофанова. - Благовещенск : Изд-во Амур. гос. ун-та, 2005. - 116 с.
6. Бокова Т.И. Инструментальные химические методы анализа: метод. пособие./Бокова Т.И., Чемерис М.С., Юсупова Г.П., Кусакина Н.А.- Новосибирск: НГАУ, 2002.-80 с.
7. Стоянова О.Ф. Хохлова О.Н. Орос Г.Ю. Мокшина Н.Я Техника химического эксперимента. Учебн. пособ. для практ. занят. по аналит. хим. Воронежский госуниверситет.2000г.
8. Илларионова Е.А., Сыроватский И.П. Поляриметрия. Теоретические основы метода. Практическое применение метода. – Иркутск, 2011. – 44 с.
9. Сайты учебных центров – ЭБС «Консультант студента»

Тема. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Цель занятия. Ознакомиться с оптическим (рефрактометрическим) методом анализа. Изучить явления преломления света, при прохождении луча через границу раздела прозрачных однородных сред. Изучить устройство рефрактометра и научиться работать с ним. Приобрести начальные умения в определении коэффициента преломления для раствора глюкозы с неизвестной концентрацией и по калибровочному графику найти эту концентрацию.

Студент должен знать:

- а) Виды количественных методов анализа. Классификацию оптических методов анализа.
- б) Преимущества и недостатки физико-химических методов.
- в) Основы рефрактометрического метода анализа

Студент должен уметь:

- а) Пользоваться оборудованием для проведения рефрактометрического анализа.
- б) Определить коэффициент преломления для раствора глюкозы с неизвестной концентрацией и по калибровочному графику найти эту концентрацию

Теоретическая часть

Исследования преломления света, при прохождении луча через границу раздела прозрачных однородных сред (рефрактометрия) является, по видимому, старейшим из оптических методов, известным еще по работам И.Ньютона, Л.Эйлера, М.В. Ломоносова.

Рефрактометрический метод нашёл широкое применение в заводских лабораториях в 80-х годах XIX в. И сохранил своё значение и в настоящее время как метод анализа сложных смесей, исследования свойств веществ и взаимодействия в химических системах.

Метод основан на зависимости показателя преломления n от концентрации двухкомпонентных растворов или смесей двух жидкостей (рефрактометрия твердых веществ в анализе пищевых продуктов не примечается); газообразные вещества определяют методом интерферометрии.

Рефрактометрический метод анализа характеризуется относительной простотой аппаратуры и техники выполнения при высокой точности измерения показателя преломления. Прибор (рефрактометр) позволяет измерять показатель преломления с точностью до $1 \cdot 10^{-4}$, т. е. до $10^{-2} \%$.

Рефрактометрия — пример оптического экспрессного микрометода; для измерения показателя преломления в течение нескольких минут достаточно 1—2 капель анализируемой жидкости. Метод основан на преломлении луча света при переходе из одной среды в другую. Если луч света проходит перпендикулярно поверхности раздела сред, то его направление при этом не изменяется (рис. 1, луч $A-A'$).

Когда угол падения меньше 90° , направление луча света при переходе из одной среды в другую изменяется, луч преломляется (луч $B-B'$).

Различают угол падения α (между направлением падающего луча B и перпендикуляром к поверхности раздела сред A) и угол преломления β (между направлением преломленного луча и перпендикуляром A). Отношение синусов этих углов представляет собой показатель преломления среды, в которую луч света входит из другой среды:

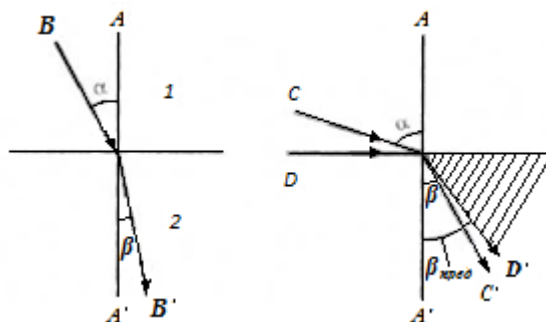


Рис.1. Преломление луча света при переходе из одной среды в другую:

a — преломление луча света при прохождении из менее плотной среды 1 в более плотную среду 2; b — преломление луча света при углах падения, приближающихся к 90° ; предел луч $D-D_1$ (полное внутреннее отражение)

$$n = \sin \alpha / \sin \beta$$

При прохождении луча света из среды с меньшим значением n в среду с большим показателем преломления (рис.1, a) $\beta < \alpha$. Если угол падения α луча C (рис.1, b) приближается к 90° , то $\beta < 90^\circ$. При дальнейшем увеличении угла падения (луч D) падающий свет полностью отражается от границы раздела и не попадает в менее плотную среду, происходит полное внутреннее отражение. Справа (при наблюдении против светового потока) от предельного луча D_1 находится затемненное поле, слева — освещенное поле.

Отечественная промышленность выпускает рефрактометры и других марок, например рефрактометры Пульфриха, Аббе, РПЛ-2, РПЛ-3. К каждому прибору прилагаются описание и инструкция по его применению. Оптические схемы рефрактометров РЛ-2, РПЛ-2 и РПЛ-3 в основном одинаковы. Наиболее современная модель ИРФ-454 Б2М.

Известны конструкции рефрактометров, шкала которых градуирована в условных единицах.

Устройство и работа рефрактометра ИРФ-454 Б2М.

1. Принцип действия рефрактометра основан на явлении полного внутреннего отражения при прохождении светом границы раздела двух сред с разными показателями преломления.

Измерения проводят при дневном свете, или при включенном осветителе в проходящем через прозрачную исследуемую среду свете или в отраженном свете, когда исследуемая среда существенно поглощает или рассеивает свет.

При работе в проходящем свете зеркало 2 (рисунок 2) должно быть закрыто, а свет направляют на осветительную призму 3. Прошедший свет рассеивается на матовой гипотенузной грани призмы 3, входит в исследуемую среду 4 и падает на полированную рабочую грань измерительной призмы 1 в виде множества пучков лучей, идущих под различными углами. Лучи, идущие под углами $\varphi < 90^\circ$ относительно нормали к рабочей грани измерительной призмы 1, преломляются, проходят призму 1, отражаются от зеркала 16, проходят компенсатор 5, линзу 6 и фокусируются в плоскости перекрестия сетки 7 в виде светлого и темного полей с резкой границей между ними, которая соответствует величине предельного угла преломления.

В ту же плоскость сетки 7 и плоскость грани призмы 9 с нанесенной на ней риской с помощью зеркала 10, объектива 11 и призмы 12 проектируется подвижная шкала 15, которая жестко связана с зеркалом 16. Подсветка шкалы 15 осуществляется с помощью поворотного зеркала 14 и светофильтра 13 естественным светом. Шкала 15 состоит из двух частей.

Верхняя часть является основной измерительной шкалой показателя преломления, а нижняя - справочной шкалой определения процентного содержания сухих веществ в растворах.

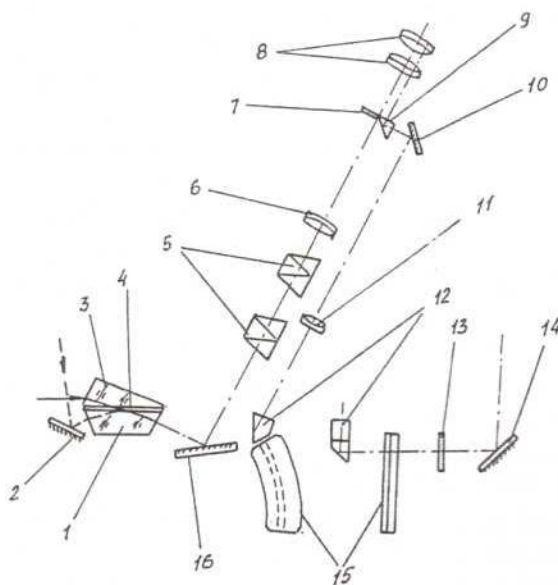


Рис. 2. Схема оптическая рефрактометра ИРФ-454 Б2М.

1 - призма; 2 - зеркало; 3 - призма осветительная; 4 - исследуемая среда;
5 - компенсатор; 6 - линза склеенная; 7 - сетка; 8 - окуляр; 9 - призма AP-90°; 10 -
зеркало;
11 - объектив; 12 - призма; 13 - светофильтр; 14 - зеркало; 15 - шкала; 16 - зеркало.

С помощью окуляра 8 наблюдают одновременно положение границы света и тени относительно неподвижного перекрестия сетки 7 и изображение фрагмента шкалы 15 относительно неподвижной риски призмы 9.

Для ахроматизации границы света и тени и для измерений средней дисперсии исследуемой среды служит компенсатор 5, состоящий из двух призм прямого зрения (призм Амичи). Призмы Амичи могут вращаться вокруг оптической оси в

противоположные стороны.

2. Основные сборочные единицы смонтированы в металлическом корпусе 1 (рисунок 3). В верхней части корпуса 1 закреплен окуляр 4. Он может перемещаться вдоль оптической оси для установления резкости в пределах ± 5 диоптрий.

С правой стороны корпуса 1 расположены маховик 2 для перемещения изображения границы света и тени, маховик 5 компенсатора для устранения окрашенности границы света и тени, а также отверстие с заглушкой 3. На корпусе 1 неподвижно закреплена оправа 11 с измерительной призмой и термометром 9, а также подвижная оправа 6 с осветительной призмой и заслонкой 7. Со стороны окон оправ осветительной и измерительной призм на корпусе 1 установлен съемный осветитель 8. Для питания осветителя 8 используется блок питания 10.

С левой стороны корпус 16 (рисунок 4) закрыт крышкой 10. Для подсвечивания шкалы на крышке укреплено поворотное зеркало 11 в оправе.

На оправе измерительной призмы на шарнире 9 закреплена заслонка 7. Для подсвечивания измерительной призмы со стороны нижней грани на ее оправе установлено откидное зеркало. Измерительная и осветительная призмы в оправе составляют рефрактометрический блок 18, который закреплен на корпусе 16 с помощью основания 17. Основание 17 выполнено из материала с низкой теплопроводностью для облегчения термостатирования при подключении жидкостного ультратермостата.

На маховике 4 компенсатора имеется нониус 3 для определения дисперсии показателя преломления исследуемого вещества.

Рефрактометр имеет упаковку 13 для хранения принадлежностей.

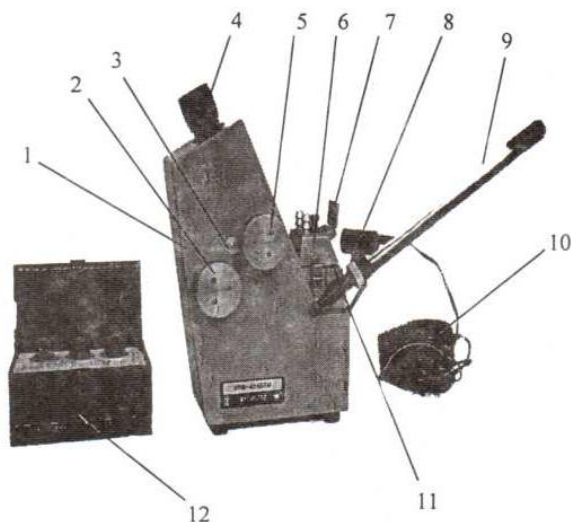


Рис. 3. Внешний вид рефрактометра ИРФ-454 Б2М

- 1 - корпус; 2 - маховик; 3 - заглушка; 4 - окуляр; 5 - маховик;
6 - оправа осветительной призмы; 7 - заслонка; 8 - осветитель; 9 - термометр;
10 - блок питания; 11 - оправа измерительной призмы; 12 - упаковка

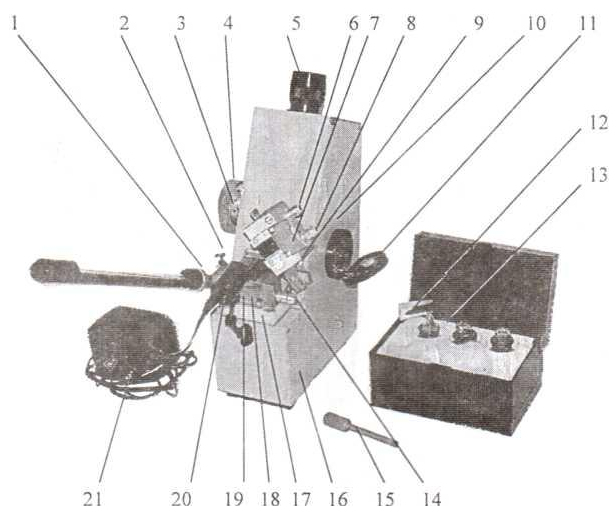


Рис. 4. Внешний вид рефрактометра ИРФ-454 Б2М.

1 - штуцер с термометром; 2 - застёжка; 3 - нониус; 4 - маховик; 5 - окуляр; 6 - штуцер; 7 - заслонка; 8 - штуцер; 9 - шарнир; 10 - крышка; 11 - зеркало; 12 - контрольная пластина; 13 - упаковка с принадлежностями; 14 - штуцер; 15 - ключ; 16 - корпус; 17 - основание; 18 - блок рефрактометрический; 19 - зеркало; 20 - осветитель; 21 - блок питания.

Таблица 1.

Значения показателей n_D при различных температурах

Температура, °C	n_D	Температура, °C	n_D
15	1,3334	21	1,3329
16	1,3333	22	1,3328
17	1,3332	23	1,3327
18	1,3332	24	1,3326
19	1,3331	25	1,3325
20	1,3330		

При подготовке рефрактометра к работе по дистиллированной воде необходимо провести термостатирование с точностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$, или следует пользоваться таблицей 3.

Установка образца

1. При работе с жидкостями на чистую полированную поверхность измерительной призмы стеклянной палочкой или пипеткой осторожно, не касаясь призмы, нанести две-три капли жидкости. Опустить осветительную призму и прижать ее застёжкой 2 (рис. 4).

2. Измерения прозрачных жидкостей проводить в проходящем свете, когда он проходит через открытое окно осветительной призмы, при этом окно измерительной призмы закрыто зеркалом.

3. Измерения окрашенных и мутных проб проводить в отраженном свете. Для этого

закрыть заслонку 7 и откинуть

зеркало, с помощью которого направить свет в измерительную призму, при этом темное и светлое поля меняются местами.

4. В остальном измерения следует проводить так же, как и для прозрачных жидкостей.

Измерение показателя преломления и определение процентного содержания сухих веществ

1. После установки исследуемого образца на измерительной призме навести окуляр на отчетливую видимость перекрестия. Поворотом зеркала 17 добиться наилучшей освещенности шкалы. Вращением маховика 2 (рисунок 2) границу светотени ввести в поле зрения окуляра.

Вращать маховик 5 до исчезновения окраски граничной линии. Наблюдая в окуляр, маховиком 2 навести границу светотени точно на перекрестие и по шкале показателей преломления снять отсчет. Индексом для отсчета служит неподвижный вертикальный штрих призмы 9 (рисунок 2).

Цена деления шкалы - $5 \cdot 10^{-4}$. Целые, десятые, сотые и тысячные доли отсчитывать по шкале, десятитысячные доли оценивать на глаз.

2. Определение процентного содержания сухих веществ можно проводить по основной шкале показателя преломления, выполняя требования 1. и пользуясь таблицами ГОСТ 28562-90, или по формулам международного документа Refractometrytables-Official, ICUMSASPS-3.

Правильность показания шкалы рефрактометра проверяют измерением показателя преломления дистиллированной воды при температуре $(20 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$, он должен быть равен 1,3330. Если наблюдается отклонение n_D^{20} от указанного значения, то ключом, прилагаемым к прибору, устанавливают визирную линию так, чтобы при $20 ^\circ\text{C}$ граница светотени находилась против показания 1,3330, и 2—3 раза проверяют правильность показания рефрактометра по дистиллированной воде. После каждого измерения призмы промывают дистиллированной водой и насухо вытирают мягкой хлопчатобумажной тканью или марлей.

Для проверки других точек шкалы рефрактометра пользуются органическими растворителями с известными значениями n , измеренными при $20 ^\circ\text{C}$ на желтой линии в спектре натрия (линия D), например:

Органические растворители	n_D^{20}
Хлороформ	1,4467
Толуол	1,4992
Йодистый метил	1,5207
Анилин	1,5863
1-Бромнафталин	1,6582

Взаимосвязь между концентрацией двухкомпонентного раствора и показателем преломления устанавливают по эмпирическим формулам или по градуировочному графику. Для построения графика готовят стандартные растворы из препарата химически чистого вещества, измеряют показатели преломления 3—4 раза, вычисляют среднеарифметическое и откладывают полученную величину на оси ординат, на оси абсцисс — концентрацию растворов. Такой график часто представляет собой практически прямую линию. Измерив показатель преломления анализируемого раствора, по графику находят его концентрацию.

Показатель преломления зависит от температуры: с повышением температуры он

уменьшается, поэтому в рефрактометрическом методе предусмотрено термостатирование измерительного блока. Как правило, показатель преломления измеряют при температуре $(20 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$.

Значение n зависит также от длины волны входящего света: с уменьшением длины волны показатель преломления возрастает. По этой причине показатель преломления измеряют в монохроматическом свете (табл.)

Таблица 2.

Линии спектра и соответствующие длины волн.

Линия спектра	Длина волны, нм	Обозначение
Красная линия водорода(линия С)	656	n_C
Желтая линия натрия(линия D)	589	n_D
Синяя линия водорода(линия F)	486	n_F
Фиолетовая линия водорода (линия G)	434	n_G

Влияющие факторы (температура и длина волны входящего света) указываются в виде индексов: например, n_D^{20} означает, что показатель преломления измерен при 20°C и $\lambda = 589$ нм.

Каждое вещество, находящееся в смеси с другими компонентами, сохраняет свою преломляющую способность, поэтому показатель преломления — аддитивная величина.

Рефрактометрический метод анализа применяется в химико- аналитическом контроле качества многих продуктов пищевой промышленности. Так, этим методом пользуются для определения углеводов и жиров в продуктах молочного, кондитерского, консервного. крахмалопаточного производств, в анализе фруктовых и овощных соков, томатных продуктов, рассолов. В медицине для определения белка в сыворотке крови, спинно-мозговой жидкости, контроля концентрации лекарств, измерении плотности мочи и т.д..

Лабораторная работа

Количественное определение растворов глюкозы 5%, 10%,15%, 20%

Материалы и оборудование:

1. Растворы глюкозы 5%, 10%,15%, 20%
2. Дистиллированная вода
3. Рефрактометр лабораторный

На призму рефрактометра наносят несколько капель воды и по шкале находят показатель преломления. Вытирают призму досуха, наносят на нее несколько капель испытуемого раствора и находят показатель преломления, который определяют 3—4 раза, каждый раз беря новую порцию препарата. Для расчета берут среднее из всех определений.

Содержание глюкозы (X) вычисляют по формуле:

$$\bullet \quad X = \frac{n - n_0}{0,00142 \cdot 100},$$

где n — показатель преломления препарата; n_0 —показатель преломления воды; 0,00142— величина прироста показателя преломления при увеличении концентрации глюкозы на 1%.

Содержание $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в 1 мл препарата соответственно должно быть 0,0485—0,0515 г; 0,097—0,103 г; 0,242—0,258

Измеренные на коэффициенты преломления (n) для приготовленных стандартных растворов вносят в таблицу 2.

Таблица 2 . Результаты измерений коэффициента преломления у калибровочных растворов

C, %				
n				

По данным таблицы 2 строят калибровочный график:

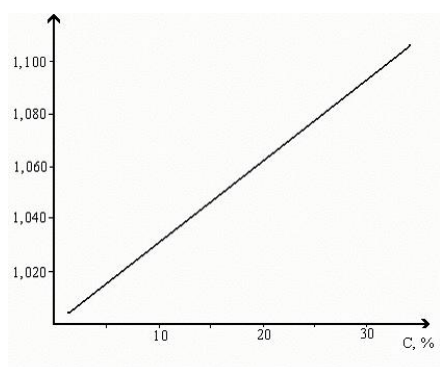


Рисунок 2 – Калибровочный график.

Задача. Определить коэффициент преломления для раствора глюкозы с неизвестной концентрацией и по калибровочному графику найти эту концентрацию.

Таблица 3 – Результаты измерений

Порядок измерений				
n				
C, %				

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Задания для самостоятельной работы.

Контрольные вопросы.

- 2 Перечислите важнейшие методы количественного анализа?
- 3 К каким методам анализа относится рефрактометрический метод анализа?
- 4 На чем основан рефрактометрический метод анализа?
- 5 Какова точность рефрактометрического анализа?
- 6 В чем сущность рефрактометрического анализа?
- 7 Как различить угол падения α и угол преломления β ?
- 8 В каком случае происходит полное отражение луча падающего света при переходе из одной среды в другую?
- 9 Что такое показатель преломления? По какой формуле рассчитывается?
- 10 Как определяется правильность показаний рефрактометра?
- 11 Как устанавливается взаимосвязь между концентрацией двухкомпонентного раствора и показателем преломления?
- 12 Каковы факторы, влияющие на значение показателя преломления?
- 13 Укажите формулу, учитывающую влияние температуры на показатель преломления, поясните ее.
- 14 Для каких целей используется рефрактометрия в условиях аптеки и контрольно-аналитической лаборатории?
- 15 Где находит применение рефрактометрический анализ?

Тесты

1. *В основе рефрактометрии лежит явление:*
 - а) преломления луча света
 - б) поляризации луча света
 - в) поглощения света
 - г) дифракции света
2. *Показатель преломления зависит от факторов:*
 - а) температура

- б) концентрация вещества
- в) природа растворителя
- г) тип прибора

3. Концентрация вещества методом рефрактометрии рассчитывается:

- а) по формуле
- б) по таблице
- в) по интенсивности окраски
- г) по графику

4. Для рефрактометрии по сравнению с титриметрическими методами характерно:

- 1) избирательность
- 2) экспрессность
- 3) чувствительность
- 4) экологический фактор

5. Рефрактометрический метод используют:

- 1) для определения концентрации вещества в растворе
- 2) для анализа очень разбавленных растворов
- 3) для определения чистоты веществ
- 4) для определения содержания спирта в водно-спиртовых растворах

6. Недостатками рефрактометрического метода анализа :

- 1) отсутствие избирательности
- 2) сложность процесса измерения показателя преломления
- 3) необходимость значительного количества вещества для анализа
- 4) низкая чувствительность метода

7. При количественном определении одного из компонентов сложного порошка рефрактометрическим методом в расчетной формуле необходимо учитывать:

- 1) массу порошка, взятого для анализа
- 2) массу порошка по прописи
- 3) количественное содержание других компонентов в процентах
- 4) объемы титрованных растворов

8. При определении концентрации раствора при температуре, отличающейся от 20⁰С на 5-7⁰С, необходимо:

- 1) термостатировать призмы рефрактометра
- 2) термостатировать растворитель
- 3) термостатировать исследуемый раствор
- 4) разбавить раствор вдвое

9. Исследуемый раствор, растворитель и рефрактометр должны находиться при одинаковой температуре:

- 1) 10 мин
- 2) 30-40 мин
- 3) 2 ч
- 4) сутки

10. Растворитель и исследуемый раствор наносят на призму рефрактометра в следующих количествах:

- 1) 1 каплю

- 2) 2-3 капли
- 3) 2 мл
- 4) 5 мкл

11. В смеси ингредиентов рефрактометрически количественно определяют :

- 1) тот, определение которого химическим путем затруднительно
- 2) количество, которого в прописи менее 1%
- 3) концентрация, которого в исследуемом растворе не менее 3 %
- 4) можно определить все ингредиенты, входящие в лекарственное средство

12. При отсутствии в справочной литературе фактора для компонента, определяемого химическим методом, определении другого компонента необходимо:

- 1) вместо растворителя взять раствор лекарственного вещества, определяемого химическим методом, той же концентрации, что и в анализируемой смеси и определить его показатель преломления
- 2) фактор компонента, определяемого химическим путем, установить экспериментально
- 3) использовать формулу
- 4) отказаться от использования рефрактометрического метода

13. Концентрация вещества определяемого химическим путем в формуле, выражается:

- 1) моль/л
- 2) процентах
- 3) ppm
- 4) г/мл

14. На показатель преломления оказывает влияние:

- 1) природа растворителя
- 2) природа растворенного вещества
- 3) окраска раствора
- 4) температура

Хронометраж:

2 часового занятия:

Организационный момент – 3 мин.

Опрос – 20 мин.

Пояснения к выполнению работы – 20 мин.

Выполнение и оформление работы – 47 мин.

1 часового занятия:

Изложение нового материала – 40 мин.

Проверка работ и задание на дом – 5 мин.

Литература:

Основная:

- 1. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа[Текст]6 учебник /Ю.Я Харитонов.-6-ое издание., испр. И доп.- ГЭОТАР-Медиа, 2014.
- 2. Харитонов, Ю.Я Примеры и задачи по аналитической химии (Гравиметрия, экстракция,

неводное титрование, физико-химические (инструментальные методы анализа)) учебник
М.: Высш. шк., 2014-752с.

Дополнительная:

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия : учеб. : в 2 кн.. Кн. 2 : Физико-химические методы анализа. - 2007. - 384 с.
2. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа : Учебник для вузов / Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В.; ред. Петрухин О.М. - М. : Химия, 2001. – 496 с.
3. Основы аналитической химии: В 2 кн. / Под ред. Ю.А. Золотова -: Высшая школа, 2002-. Методы химического анализа -494с. ISBN 5-06-003559-X (кн.2).
4. Е.В.Барковский, С.В.Ткачев, Л.И.Пансевич, Т.В.Латушко, О.П.Болбас - Основы биофизической и коллоидной химии. Учеб.-метод. Пособ. для студ. мед.вуз. .Минск, 2008
5. Родина, Т.А. Методы химического анализа (избранные главы) : учеб. пособие: / Т.А. Родина, В.И. Митрофанова. - Благовещенск : Изд-во Амур. гос. ун-та, 2005. - 116 с.
6. Бокова Т.И. Инструментальные химические методы анализа: метод. пособие./Бокова Т.И., Чемерис М.С., Юсупова Г.П., Кусакина Н.А.- Новосибирск: НГАУ, 2002.-80 с.
7. Стоянова О.Ф. Хохлова О.Н. Орос Г.Ю. Мокшина Н.Я Техника химического эксперимента. Учебн. пособ. для практ. занят. по аналит. хим. Воронежский госуниверситет. 2000г.
8. Илларионова Е.А., Сыроватский И.П. Поляриметрия. Теоретические основы метода. Практическое применение метода. – Иркутск, 2011. – 44 с.
9. Сайты учебных центров – ЭБС «Консультант студента»

Тема. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа и исследования основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией анализируемого раствора и поддающийся правильному измерению, может служить аналитическим сигналом.

Различают *прямые и косвенные электрохимические методы*. В прямых методах используют зависимость силы тока (потенциала и т.д.) от концентрации определяемого компонента. В косвенных методах силу тока (потенциал и т. д.) измеряют с целью нахождения конечной точки титрования определяемого компонента подходящим титрантом, т.е. используют зависимость измеряемого параметра от объема титранта.

Для любого рода электрохимических измерений необходима электрохимическая цепь или электрохимическая ячейка, составной частью которой является анализируемый раствор.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Цель работы: изучить измерение разности потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения или, точнее, электродвижущих сил (ЭДС) различных цепей. Изучить устройство рН-метра и научиться работать с ним. Приобрести начальные умения в определении анализируемых веществ с помощью поляриметра.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) Электрохимические методы анализа
- в) Преимущества и недостатки
- г) Основы метода анализа

Студент должен уметь:

- а) Пользоваться оборудованием для проведения потенциометрического анализа
- б) Анализировать различные вещества с помощью поляриметра

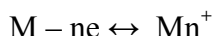
Теоретическая часть

Потенциометрические методы основаны на измерении разности потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения или, точнее, *электродвижущих сил* (ЭДС) различных цепей, поскольку экспериментально измеряется именно ЭДС, являющаяся разностью потенциалов:

$$\text{ЭДС} = \Delta\varphi = \varphi_{\text{ср}} - \varphi_{\text{инд}}$$

Таким образом, пара электродов, погруженная в потенциометрическую ячейку с каким-либо раствором, представляет собой гальванический элемент, а разница потенциалов между ними – ЭДС гальванического элемента. Один электрод (сам по себе) представляет собой полуэлемент, обладающий в зависимости от условий собственным потенциалом.

Так, при погружении пластинки какого-либо металла в воду на ее поверхности возникают процессы, приводящие к образованию двойного электрического слоя. Ионы металла из кристаллической решетки под действием полярных молекул воды отрываются и переходят в воду, заряжая его положительно (φ_+). Электроны остаются на поверхности металла, заряжая ее отрицательно (φ_-). Между металлом и раствором устанавливается динамическое равновесие:



На границе раздела фаз раствор–поверхность металла образуется двойной электрический слой. Разность потенциалов $\Delta\varphi = \varphi_+ - \varphi_-$, возникшая на границе металл–раствор (при условии установившегося равновесия), называется равновесным электродным потенциалом и рассчитывается по уравнению Нернста.

Равновесный потенциал индикаторного электрода связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}} \right) \\ E = E^\circ + \frac{RT}{(nF)} \ln \left(\frac{[\text{окисл}] \gamma_{\text{окисл}}}{([\text{восст}] \gamma_{\text{восст}})} \right),$$

R - универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · К); T - абсолютная температура; F - постоянная Фарадея (96500 Кл/моль); n - число электронов, принимающих участие в электродной реакции; $a_{\text{окисл}}$, $a_{\text{восст}}$ - активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы; $[\text{окисл}]$ и $[\text{восст}]$ - их молярные концентрации; $\gamma_{\text{окисл}}$, $\gamma_{\text{восст}}$ - коэффициенты активности; E° - стандартный потенциал редокс-системы.

Подставляя $T = 298,15$ К и числовые значения констант в уравнение, получаем:

$$E = E^{\circ} + (0,059 / n) \lg (a_{\text{окис}}/a_{\text{восст}})$$

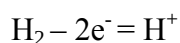
$$E = E^{\circ} + (0,059 / n) \lg ([\text{окисл}] \gamma_{\text{окисл}}/[\text{восст}] \gamma_{\text{восст}})$$

В настоящее время отсутствуют теоретические и экспериментальные методы, при помощи которых можно вычислить или измерить абсолютные значения электродного потенциала, которые используются при электрохимических расчетах. В связи с этим электродные потенциалы измеряют относительно определенного стандарта.

Стандартный водородный электрод. В качестве такого стандарта принят нормальный водородный электрод (НВЭ), представляющий собой платинированную пластину, погруженную в 1 М раствор кислоты, через который пропущен газообразный водород при соблюдении условий стандартности:

$$a_{\text{H}^+} = 1 \text{ н; } P_{\text{H}_2} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1 \text{ атм; } t = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Потенциал водородного электрода определяется равновесием электродной реакции



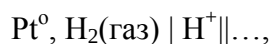
и рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,059 \lg (a_{\text{H}^+}/P_{\text{H}_2})$$

При выполнении стандартных условий второе слагаемое обращается в нуль и тогда

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$$

Стандартный потенциал НВЭ, согласно международному соглашению, принят равным нулю и за точку отсчета потенциалов всех электродов, имеющих табличные значения. Схематически водородный электрод может быть представлен следующим образом:



где одна вертикальная черта отделяет твердую и газообразную фазы от жидкой, а две вертикальные черты – от второго электрода.

При условии, если $P_{\text{H}_2}=1\text{атм}$, $a_{\text{H}^+}=1$ моль/л, т. е. водородный электрод не является стандартным, уравнение (3) упрощается:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{ pH}$$

Методы прямой потенциометрии (ионометрии) основаны на применении уравнения Нернста для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу электрода.

В разбавленных растворах коэффициенты активности ионов близки к единице, а активность близка к концентрации, поэтому можно пользоваться уравнением Нернста в концентрационной форме:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}^{n+}}$$

где E – ЭДС цепи; E^0 – стандартное значение ЭДС гальванической цепи. При измерении ЭДС в окислительно-восстановительных системах применяют уравнение.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окисл.}]}{[\text{восст.}]}$$

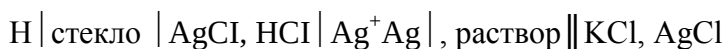
где [окисл.], [восст.] – концентрации окисленной и восстановленной форм в растворе, E^0 – значение ЭДС стандартной окислительно-восстановительной цепи. В этом случае применяют инертный металлический электрод, чаще всего платиновый, потенциал которого зависит от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм веществ. Используя газовый электрод в паре с электродом сравнения возможно прямое потенциометрическое определение содержания газа в образце, т.к. в этом случае ЭДС цепи будет определяться уравнением:

$$E = \text{const} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{газ}]$$

Вышеуказанные уравнения лежат в основе потенциометрических методов анализа.

Наибольшее распространение среди прямых потенциометрических методов получил метод определения pH, но создание в последнее время надежно работающих ионоселективных электродов значительно расширило практические возможности прямых методов. Показатель pH измеряют и методом потенциометрического титрования.

Для измерения pH в исследуемый раствор с неизвестной концентрацией ионов H^+ помещают электрод сравнения (например, хлорсеребряный) и стеклянный электрод, являющийся ионоселективным электродом определения. Стеклянный электрод и хлорсеребряный электрод присоединяют к разным полюсам. Образуется гальваническая цепь, которая условно записывается так:



ЭДС такой цепи равна разности потенциалов хлорсеребряного электрода сравнения и стеклянного электрода определения:

$$E = \varphi_{\text{х.с.}} - \varphi_{\text{стекл}}$$

Подставим значение $\varphi_{\text{ст.}}$ в выражение, получим:

$$E = \varphi_{\text{х.с.}} - (K - 0,059 \text{ pH})$$

Обозначим постоянные $\varphi_{\text{х.с.}}$ и K постоянной **const**, получим:

$$E = \text{const} + 0,059 \text{ pH, откуда}$$

$$\text{pH} = \frac{E - \text{const}}{0,059}$$

Для определения pH чаще всего используют стеклянный электрод. Основными достоинствами стеклянного электрода являются простота работы, быстрое установление равновесия и возможность определения pH в окислительно-восстановительных системах. К недостаткам относятся хрупкость материала электрода и сложность работы при переходе к сильнощелочным и сильнокислым растворам. Кроме концентрации ионов водорода, прямым потенциометрическим методом с ионоселективными электродами можно определить содержание нескольких десятков различных ионов.

Электроды

В потенциометрическом методе анализа используют два основных класса электродов:

- электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов, так называемые **электронообменные (электроды первого, второго рода и окислительно-восстановительные)**;
- электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции. Такие электроды называют **мембранными, или ионообменными**, их называют также **ионоселективными**.

Обратимые электроды– электроды, у которых скачки потенциалов зависят от концентрации в соответствии с термодинамическими уравнениями. На обратимых электродах быстро устанавливается равновесие, и скачки потенциалов остаются неизменными во времени. При прохождении электрического тока скачки потенциалов не должны значительно изменяться; а после выключения тока быстро должно устанавливаться равновесие. Электроды, не удовлетворяющие этим требованиям, называются необратимыми. В потенциометрии используют обратимые электроды.

Электроды I рода– электроды, находящиеся в равновесии с катионами, одноименными с металлом, и обратимые по отношению к ним. Простейший электронообменный электрод – металлическая пластинка, погруженная в раствор или расплав электролита Zn/Zn^{2+} ; Cu/Cu^{2+} и т. д.

В качестве электрода сравнения используют **стандартный водородный электрод (СВЭ)** – электрод I рода – $Pt(H_2)/2H^+$. Его потенциал определяется величиной рН и при комнатной температуре равен:

$$E = E_0 + 0,059 \lg[H^+] = - 0,059 \text{ рН} \quad (7.7)$$

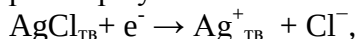
Стандартный водородный электрод (СВЭ) неудобен в работе, его заменяют электродами II рода – **насыщенным каломельным электродом (н.к.э.) и хлорсеребряным (х.с.э.)**

Электроды II рода– электроды, состоящие из металлической пластинки, покрытой малорастворимой солью этого металла, и обратимые по отношению к анионам соли.



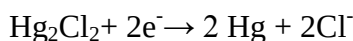
Концентрация Cl^- поддерживается на определенном уровне путем добавления раствора хорошо растворимой соли с тем же анионом (чаще KCl). Отличительной особенностью электродов сравнения, применяемых в аналитической практике, является простота изготовления (доступность), воспроизводимость потенциала и низкий температурный коэффициент. Этим требованиям отвечают х.с.э. и н.к.э.

Хлорсеребряный электрод (х.с.э.) – электрод, чувствительный к анионам Cl^- которые образуют осадки с катионами металла электрода (Ag^+). Он представляет собой серебряную проволоку, покрытую равномерным слоем $AgCl$, который хорошо проводит электрический ток. Проволоку погружают в насыщенный раствор KCl . В растворе устанавливается равновесие



т.е. его потенциал определяется концентрацией Cl^- ионов. Потенциал данного хлорсеребряного электрода равен $+0,201$ В. При концентрации KCl $0,1$ н он равен $+0,29$ В, а при $1,0$ н – $0,24$ В.

Насыщенный каломельный электрод (н.к.э.) изготовлен на основе металлической ртути и каломели Hg_2Cl_2 . Электрохимическое уравнение, характеризующее поведение электрода, описывается полуреакцией



Также, как и в случае х.с.э. потенциал зависит от концентрации Cl^- ионов. При использовании в качестве электролита насыщенного раствора KCl , потенциал электрода равен $+0,244 \text{ В}$. Для 1 н раствора KCl $E=0,280 \text{ В}$; для 0,1 – $0,334 \text{ В}$.

Ионоселективные электроды– это электроды, обратимые по катионам или анионам, сорбируемыми твердой или жидкой мембраной.

Это электроды, потенциал которых зависит от концентрации только одного какого-то иона в растворе. Они служат электродами определения. При помощи ионоселективных электродов можно определить концентрацию ионов H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- и др.

Они делятся на группы:

- стеклянные электроды;
- твердые электроды с гомогенной или гетерогенной мембраной;
- жидкостные электроды (на основе ионных ассоциативов, хелатов металлов или нейтральных лигандов);
- газовые электроды;
- электроды для измерения активности (концентрации) биологических веществ.

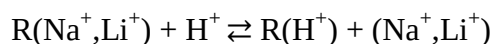
Мембранные электроды имеют форму пластинок из ионообменного материала, контактирующих с двумя растворами электролита $\text{MX}_1(\text{c}_1)/\text{мембрана}/\text{MX}_2(\text{c}_2)$.

Среди ионоселективных электродов наибольшее применение получил стеклянный электрод, предназначенный для измерения pH

Стеклянный электрод – это несколько условное название несложной системы, включающей небольшой сосуд из изолирующего стекла, к нижней части которого припаян шарик из специального электродного стекла. Такой электрод снабжен токоотводом. В качестве внутреннего стандартного раствора в стеклянном электроде используют 0,1 М раствор хлористоводородной кислоты обычно с добавкой хлорида натрия и калия. Можно использовать также какой-либо буферный раствор с добавкой хлоридов или бромидов. Токоотводом служит хлорсеребряный электрод, представляющий собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра. К токоотводу припаивают изолированный, экранированный провод. Стеклянный электрод обычно используют в паре с хлорсеребряным электродом сравнения. Применяемую при этом электрохимическую цепь можно записать следующим образом



Потенциал стеклянного электрода обусловлен обменом ионов щелочных металлов, находящихся в стекле с ионами водорода из раствора. Электродная реакция протекает на поверхности стекла:



Энергетическое состояние ионов в стекле и растворе различно.

Это приводит к тому, что ионы водорода так распределяются между стеклом и раствором, что поверхности этих фаз приобретают противоположные заряды между стеклом и раствором возникает разность потенциалов, значение которой зависит от pH раствора.

В лабораторной практике стеклянные электроды применяют, как правило, для измерения pH. Перед началом работы стеклянные электроды следует выдержать некоторое время в 0,1 М растворе HCl . Ни в коем случае нельзя вытирать стеклянный шарик, так как это может разрушить гелиевую поверхность электрода. Категорически запрещается царапать поверхность электрода острыми предметами, так как толщина стеклянного шарика составляет десятые доли миллиметра и это выведет из строя чувствительный элемент.

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода. Так же, как и в других титриметрических методах, реакции имеют высокую скорость и идут до конца.

Для потенциометрического титрования собирают цепь из индикаторного электрода в анализируемом растворе и электрода сравнения. В качестве электродов сравнения чаще всего используют каломельный или хлорсеребряный электроды.

Тип применяемого индикаторного электрода при потенциометрическом титровании зависит от свойств титриметрической смеси и ее взаимодействия с электродом. В кислотно-основном титровании используют стеклянный электрод, в окислительно-восстановительном - инертный (платиновый) электрод или электрод, обратимый по отношению к одному из ионов, содержащихся в титриметрической смеси; в осадительном – серебряный электрод; в комплексонометрическом - металлический электрод, обратимый к титруемому иону металла.

Для нахождения точки эквивалентности часто строят дифференциальную кривую в координатах $\Delta E/\Delta V - V$. На точку эквивалентности указывает максимум полученной кривой, а отсчет по оси абсцисс, соответствующий этому максимуму, дает объем титранта, израсходованного на титрование до точки эквивалентности. Определение точки эквивалентности по дифференциальной кривой значительно точнее, чем по простой зависимости $E - V$.

Основными достоинствами метода потенциометрического титрования являются высокая точность и возможность проводить определения в разбавленных растворах, в мутных и окрашенных средах, а также определять несколько веществ в одном растворе без предварительного разделения. Значительно расширяется область практического применения потенциометрического титрования при использовании неводных растворителей. Они позволяют анализировать многокомпонентные системы, которые в водном растворе определить не удастся, провести анализ веществ, нерастворимых или разлагающихся в воде, и т. д. Потенциометрическое титрование легко может быть автоматизировано. Промышленность выпускает несколько типов автотитраторов, использующих потенциометрические датчики.

К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта и необходимость во многих случаях проводить при титровании большое количество отсчетов.

В потенциометрическом анализе основными измерительными приборами являются потенциометры различных типов. Они предназначены для измерения ЭДС электродной системы. Так как ЭДС зависит от активности соответствующих ионов в растворе, многие потенциометры позволяют непосредственно измерять также величину pX – отрицательный логарифм активности иона X . Такие потенциометры в комплекте с соответствующим ионоселективным электродом носят название *иономеров*. Если потенциометр и электродная система предназначены для измерения активности только водородных ионов, прибор называется pH -метром.

Характеристика измерительных устройств

Устройства, применяемые для измерения потенциала — потенциометры (pH -метр, иономер), состоят из двух блоков: измерительного (высокоомный преобразователь) и датчика (электродная система), и могут отличаться друг от друга конструкцией как измерительного блока, так и датчика.

Электродная система может быть выполнена конструктивно в виде двух отдельных электродов (индикаторного и электрода сравнения) или в виде комбинированного

электрода, где оба электрода объединены в одном корпусе. Комбинированные электроды называют комбинированными ионоселективными датчиками (КИД).

Разработаны рН-метры и иономеры для исследования молока и молочных продуктов нового поколения: рН-метр-милли- вольтметр рН-150М; иономер лабораторный И-160, рН-метры-иономеры «Экотест-120» и анализатор качества сред КС МК «Луч» и др.

При работе на рН-150М необходимо учитывать следующие общие правила.

Перед погружением в буферный или контролируемый растворы электроды промывают дистиллированной водой, остатки воды с электрода удаляют фильтровальной бумагой.

При измерении рН показания считают после установления значения. Время установления (обычно не более 3 мин) зависит от буферной емкости раствора. В некоторых растворах время установления показаний может достигать 10 мин. Перед работой прибор настраивают по буферным растворам. Для приготовления буферных растворов применяют дистиллированную воду, прокипяченную в течение 30—40 мин для удаления растворенного диоксида углерода.

Биомедицинская значимость темы

Методы потенциометрии используются в клиническом анализе и в практике санитарно-гигиенических исследований. С помощью потенциометрических методов возможно определение концентрации физиологически активных ионов (H_3O^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^-) в биологических жидкостях и тканях. При применении ферментных электродов возможно определение глюкозы, мочевины, аминокислот и других метаболитов, а с помощью газовых электродов вести контроль за состоянием воздушной среды.

Изучение механизмов возникновения электродных и окислительно-восстановительных потенциалов (ОВ-потенциалов) позволяет разобраться в закономерностях многих биохимических процессов в организме, в частности, процессов биологического окисления и установить последовательность и энергетические значения ОВ-процессов. Метод регистрации биопотенциалов используется при исследовании деятельности различных органов, например, при диагностике сердечных заболеваний (электрокардиография). Регистрация биопотенциалов мозга (электроэнцефалограмма) в ряде случаев позволяет судить о патологических нарушениях центральной нервной системы. При изучении явлений возбуждения в мышцах и координации мышечной деятельности у спортсменов применяется метод последовательной регистрации ряда отдельных токов действия мышцы (электромиография). Наряду с этим в медицинской практике широко используют материалы, в частности, металлы при эндопротезировании костных тканей, зубов, при введении которых в организм на границе металл – раствор образуется скачок потенциала и развиваются электрохимические процессы.

Потенциометрическое титрование применяется для определения концентрации биологически активных и лекарственных веществ.

Лабораторная работа

Измерение концентрации бромид-ионов в растворе прямым потенциометрическим титрованием

Цель работы. Приобрести навыки определения концентрации ионов в растворах с помощью комбинированного электрода.

Материалы и оборудование.

1. Лабораторный иономер-ЭВ-74 (рН-метр)

2. Комбинированный электрод
3. Мерные колбы -100 мл
4. Бюретка -25 мл
5. Пипетки-1 и 10 мл
6. Химический стакан-50 мл
7. Воронка
8. Раствор бромида калия 0,1 моль/л

Ход работы.

Включают иономер ЭВ-74 за 20 мин до начала измерения.

Для построения градуировочного графика готовят растворы 1-3 последовательным разведением стандартного раствора, используя мерные колбы, бюретку и пипетки вместимостью 1 и 10 мл. Минимальный отмериваемый объем должен быть равным 1 мл.

В химический стакан вместимостью 50 мл наливают около 20 мл раствора с наименьшей концентрацией бромид-ионов. Опускают в него комбинированный электрод, который подсоединяют к иономеру. Измерения проводят для растворов всех четырех концентраций. Измерения начинают с раствора с наименьшей концентрации, Результаты измерений записывают в таблицу:

Раствор	Концентрация Br^- , моль/л	ЭДС, мВ
1	0,0001	
2	0,001	
3	0,01	
4	0,1	

Затем таким же образом измеряют ЭДС гальванического элемента для исследуемого раствора с неизвестной концентрацией бромид-иона. Результат записывают в таблицу

Обработка результатов . По четырем значениям ЭДС гальванического элементов, электролитами которых являлись эталонные растворы бромида калия, строят график зависимости $E=f(c)$. Концентрацию бромид-иона в исследуемом растворе определяют по градуировочному графику. Узнают у преподавателя истинную концентрацию бромид-иона в исследуемом растворе и делают выводы

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Эталоны решения задач

Задача 1. Вычислить потенциал медного электрода, если медная пластинка опущена в раствор медного купороса с активностью ионов меди 0,02 моль/л при 25⁰С. Стандартный потенциал медного электрода равен +0,34В.

Дано:

Решение

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,02 \text{ моль/л}$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - ?$$

Уравнение Нернста для расчета значения электродного потенциала, возникающего на границе металл-раствор, имеет вид:

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}$. Переходя от натурального логарифма к десятичному получаем:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

Схема медного электрода: $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ и на электроде протекает процесс $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$,

отсюда $n = 2$. При 298К сомножитель $\frac{2,3RT}{F} = 0,059$, а уравнение примет вид :

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$$

Отсюда находим, что $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 2 \cdot 0,02 = +0,34 + 0,0295 \cdot (-1,7) = 0,34 - 0,05 = 0,29 \text{ В} = 0,34 + +0,029$

Ответ: 0,29В.

Задача 2. Найти ЭДС элемента при 25⁰С, составленного из серебряного и свинцового электродов, металлические пластинки которых погружены в раствор нитрата серебра с концентрацией 0,1 моль/л и раствор нитрата свинца (II) с концентрацией 0,25 моль/л (считать, что коэффициент активности в обоих случаях равен 1), если значения стандартных электродных потенциалов серебра и меди соответственно равны + 0,80В и – 0,13В.

Дано:

$$C(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,25 \text{ моль/л}$$

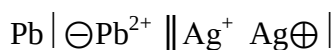
$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80\text{В}$$

$$\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13\text{В}$$

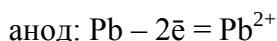
$$E = ?$$

Решение

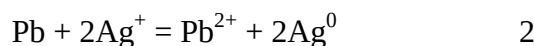
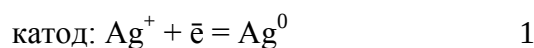
Так как $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 > \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0$, то катодом является серебряный электрод, а анодом – свинцовый электрод. Записываем схему гальванического элемента:



Записываем уравнения реакций, протекающие на электродах:



2



ЭДС гальванического элемента равен: $E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}}$ или в нашем случае

$$\varphi E = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}$$

$$1. \text{ При } 25^\circ\text{C} \text{ потенциал серебряного электрода: } \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Ag}^+},$$

$$\text{где } a_{\text{Ag}^+} = \varphi a, \text{ отсюда } \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 + \frac{0,059}{1} (-1) = 0,741\text{В} \cdot 1 = 0,8 + 0,059 \cdot \lg 0,1$$

$$2. \text{ Для свинцового электрода: } \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Pb}^{2+}} = -0,13 + \frac{0,059}{2} (-0,6) = -0,3 - 0,0177 = -0,3177\text{В} \cdot 1 = -0,13 + 0,0295 \cdot \lg 0,25$$

$$3. E = 0,741 - (-0,3177) = 1,0587\text{В}$$

Ответ: 1,0587В.

Задача 3. Определите ЭДС концентрационного гальванического элемента при 25°C , составленного из двух серебряных электродов, погруженных в растворы нитрата серебра с активностью ионов серебра 1 моль/л и 0,5 моль/л. Стандартный электродный потенциал серебряного электрода равен +0,80В.

Решение

Дано:

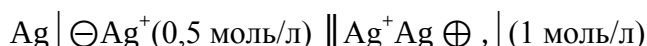
$$a_1(\text{Ag}^+) = 0,5 \text{ моль/л}$$

$$a_2(\text{Ag}^+) = 1,0 \text{ моль/л}$$

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80\text{В}$$

$E = ?$

Записываем схему гальванического элемента:



ЭДС концентрационного гальванического элемента равна:

$$E = \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_2}{a_1}, \text{ где } n = 1, \text{ а } a_2 > a_1$$

$$\text{При } 25^\circ\text{C} E = \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{0,5} = 0,0177\text{В} = 0,059 \lg 2 = 0,059$$

Ответ: 0,0177В.

Задача 4. Стандартный ОВ потенциал системы $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

равен +1,52В. Рассчитайте ОВ потенциал этой системы при увеличении рН раствора до 5.

Решение

Дано:

$$\varphi^0_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = +1,52\text{В}$$

$$\text{pH} = 5$$

$$\varphi_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = ?$$

Уравнение Петерса для расчета ОБ потенциала данной системы имеет вид:

$$\varphi_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = \varphi^0_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}, \text{ где } n = 5$$

По сравнению со стандартными условиями изменилась только активная концентрация

H^+ – ионов: т.к. $\text{pH} = 5$, то $a_{\text{H}^+} = 10^{-5}$ моль/л. Поэтому

$$\varphi_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = \varphi^0_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{1 \cdot (10^{-5})^8}{1} \lg 10 = 1,52 + 0,0118 \cdot (-40) = 1,52 - 0,472 = 1,048\text{В}$$

Ответ: 1,048В

Тесты:

1. В основе потенциометрического метода анализа лежит:

- а) измерение потенциала электродов погружённых в раствор;
- б) зависимость между составом вещества и его свойствами;
- в) измерение длины волны.

2. Для измерения потенциала электродов необходима система:

- а) из 3 электродов;
- б) из 2 электродов;
- в) из 4 электродов.

3. Система для измерения электродного потенциала состоит из:

- а) индикаторный электрод;
- б) температурный электрод;
- в) электрод сравнения;
- г) ртутный электрод.

4. Индикаторный электрод должен быть:

- а) не чувствителен к ионам, находящимся в растворе;
- б) чувствителен к ионам, находящимся в растворе.

5. В качестве электрода сравнения используют:

- а) стеклянный;
- б) ртутный;
- б) водородный;
- в) каломельный.

6. В электрод сравнения для контакта с ионами, добавляют:

- а) NaOH;
- б) HgCl₂;
- в) KCl

7. Потенциометрический метод относится:

- а) оптическим методам;
- б) хроматографическим методам;
- в) электрохимическим методам.

8. Значение электродного потенциала при погружении металлической пластинки в раствор соли этого металла зависит от:

- а) величины заряда катиона металла
- б) величины заряда аниона соли
- в) активности катиона металла в растворе
- г) температуры

9. Уравнение для вычисления ОБ потенциала имеет вид:

а)
$$\varphi = \varphi_{\text{ок/в}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}}$$

б)
$$\varphi = \varphi_{\text{ок/в}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{восст}}}{a_{\text{окисл}}}$$

в)
$$\varphi = \varphi_{\text{ок/в}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}}$$

г)
$$\varphi = \varphi_{\text{ок/в}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{восст}}}{a_{\text{окисл}}}$$

10. AgCl, KCl является: /Электрод Ag

- а) электродом I рода
- б) электродом II рода
- в) электродом сравнения
- г) электродом определения

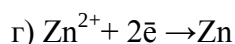
11. Стандартный потенциал никелевого электрода $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$ составляет $-0,23\text{В}$.

Потенциал никелевого электрода Ni^{2+} при температуре 298 К и активности ионов никеля 0,1 моль/л равен:

- а) $-0,2005\text{В}$
- б) $-0,171\text{В}$
- в) $-0,289\text{В}$
- г) $-0,2595\text{В}$

12. Укажите процессы, протекающие на электродах в кадмий-цинковом гальваническом элементе ($\text{Cd}^{2+}/\text{Cd} = -0,45\text{В}$):

- а) $\text{Cd} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}^{2+}$
- б) $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$
- в) $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$



13. У какого из указанных химических гальванических элементов при стандартных условиях ЭДС наибольшая:

- а) $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Fe}^{2+} \mid \text{Fe}$
 б) $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$
 в) $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$
 г) $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$

14. Стандартный потенциал серебряного электрода $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+ + 0,8\text{В}$. ЭДС концентрационного гальванического элемента $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+ (0,1\text{моль/л}) \parallel \text{Ag}^+ (1\text{моль/л}) \parallel \text{Ag}$ при 25°C равна:

- а) $- 0,059\text{В}$
 б) $0,0295\text{В}$
 в) $0,059\text{В}$
 г) $- 0,0295\text{В}$

15. Стандартный потенциал медного электрода $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} + 0,34\text{В}$. Стандартный потенциал серебряного электрода $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+ + 0,8\text{В}$. Стандартная ЭДС серебряно-медного гальванического элемента $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$ при стандартных условиях равна:

- а) $0,46\text{В}$
 б) $- 0,46\text{В}$
 в) $1,14\text{В}$
 г) $- 1,14\text{В}$

Хронометраж:

2 часового занятия:

Организационный момент – 3 мин.
 Опрос – 20 мин.
 Пояснения к выполнению работы – 20 мин.
 Выполнение и оформление работы – 47 мин.

1 часового занятия:

Изложение нового материала – 40 мин.
 Проверка работ и задание на дом – 5 мин.

Литература:

Основная:

1. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа [Текст] 6 учебник /Ю.Я Харитонов.-6-ое издание, испр. И доп.- ГЭОТАР-Медиа, 2014.
2. Харитонов, Ю.Я. Примеры и задачи по аналитической химии (Гравиметрия, экстракция, неводное титрование, физико-химические (инструментальные методы анализа)) учебник М.: Высш. шк., 2014-752с.

Дополнительная:

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия : учеб. : в 2 кн.. Кн. 2: Физико-химические методы анализа. - 2007. - 384 с.

- 2 .Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа : Учебник для вузов / Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В.; ред. Петрухин О.М. - М. : Химия,2001. – 496 с.
3. Дж. Плэмбек Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение. М.: Мир, 1985.
- 4.А. М. Бонд. Полярографические методы в аналитической химии. М.: Химия, 1983.
- 5.П. К Агасян, Е. Р Николаева Основы электрохимических методов (потенциометрический метод). М.: МГУ, 1986.
- 6 .К. Камман Работа с ионселективными электродами. М.: Мир, 1980.
7. Г. К Будников, В. Н Майстренко, Вяселев М. Р. Основы современного электроанализа. М.: Химия, 20016.
8. Бокова Т.И. Инструментальные химические методы анализа: метод. пособие./Бокова Т.И., Чемерис М.С., Юсупова Г.П., Кусакина Н.А.- Новосибирск: НГАУ, 2002.-80 с.
9. Сайты учебных центров – ЭБС «Консультант студента»

Тема. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ И ФОРМУЛЫ

Цель работы: Изучить явления явление электрической проводимости. Изучить устройство кондуктометра и научиться работать с ним. Приобрести начальные умения в определении электрической проводимости веществ с помощью кондуктометра.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) Электрохимические методы анализа, их классификацию
- б) Основы кондуктометрического метода анализа
- в) Преимущества и недостатки физико-химических методов

Студент должен уметь:

- а) пользоваться оборудованием для проведения кондуктометрического анализа.
- б) анализировать различные вещества с помощью кондуктометра

Теоретическая часть

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электропроводности анализируемого раствора. Электропроводностью называют величину, обратную электрическому сопротивлению R . Единицей измерения электропроводности является Ом⁻¹ или сименс (См). Растворы электролитов, являясь проводниками II рода, подчиняются закону Ома. По аналогии с сопротивлением проводников I рода, сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами l и обратно пропорционально площади их поверхности S

$$R = \rho (l / S),$$

где ρ – удельное сопротивление (Ом·см). При $l = 1$ см и $S = 1$ см² имеем $R = \rho$, следовательно, удельное сопротивление равно сопротивлению 1 см³ раствора, находящегося между двумя параллельными пластинами площадью 1 см², отстоящими друг от друга на 1 см.

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют удельной электропроводностью $\chi = 1/\rho$. Удельная электропроводность (См·см⁻¹) численно равна току (в амперах), проходящему через слой раствора с поперечным сечением, равным единице, под действием градиента потенциала 1В на единицу длины.

Электропроводность разбавленных растворов электролитов зависит от числа ионов в растворе (т.е. от концентрации), числа элементарных зарядов, переносимых каждым ионом (т. е. от заряда иона), и от скорости движения одинаково заряженных ионов к катоду или аноду под действием электрического поля. С учетом всех этих факторов электропроводящие свойства ионов характеризуют эквивалентной ионной электрической проводимостью (подвижностью).

Эквивалентной электрической проводимостью называют проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см. Ее единицей измерения является См·см²·моль⁻¹.

Удельная и эквивалентная проводимость связаны соотношением:

$$\lambda = 1000 \chi / c,$$

где c – молярная концентрация эквивалента, моль-экв/л.

Методы прямой кондуктометрии основываются на том, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита.

В практической работе обычно используют заранее построенную градуировочную кривую зависимости электрической проводимости раствора от концентрации тех или иных электролитов. В связи с относительно близкими значениями подвижностей ионов кондуктометрические измерения дают информацию главным образом лишь об общей концентрации ионов в растворе. Малая селективность кондуктометрического метода существенно ограничивает его применение.

Измерения электрической проводимости растворов широко применяют в титриметрическом анализе для определения точки эквивалентности (кондуктометрическое титрование). В методах кондуктометрического титрования измеряют электрическую проводимость раствора после добавления небольших определенных порций титранта и находят точку эквивалентности графическим методом с помощью кривой в координатах $\chi - V_{\text{титранта}}$ (удельная электропроводность – объем раствора титранта). Практически в этом методе могут быть использованы такие химические реакции, в ходе которых происходит резкое изменение (обычно возрастание) электрической проводимости после точки эквивалентности (реакции кислотно-основного взаимодействия, осаждения и т. д.).

Токи, имеющие частоту порядка мегагерц и десятков мегагерц, называют токами высокой частоты. При таких частотах в растворе начинают играть роль

эффекты молекулярной, или деформационной, и ориентационной поляризации. Поляризация обоих типов вызывает кратковременный электрический ток (ток смещения). Кроме того, поляризация молекул приводит к существенному изменению диэлектрической и магнитной проницаемостей раствора, что открывает новую возможность исследования свойств системы при титровании.

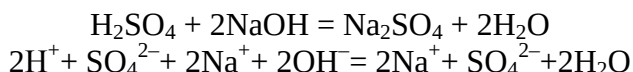
При построении кривой высокочастотного титрования показания прибора откладывают по оси ординат как функцию объема добавленного титранта. Промышленностью выпускаются стандартные высокочастотные титраторы.

В ячейках высокочастотного титрования электроды не соприкасаются с исследуемым раствором, что является одним из существенных достоинств метода.

Лабораторная работа Определение содержания H_2SO_4 и NiSO_4 в смеси

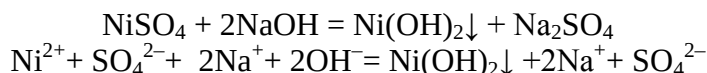
Цель работы – определить массу H_2SO_4 и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (г) в смеси методом кондуктометрического титрования с использованием реакций кислотно-основного взаимодействия и осаждения.

Сущность работы. На кривой титрования смеси H_2SO_4 и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ щелочью наблюдаются два излома. Первый излом соответствует оттитровыванию H_2SO_4 :



В ходе титрования высокоподвижные ионы H^+ ($\lambda_0 = 362$) заменяются менее подвижными ионами Na^+ ($\lambda_0 = 52$), и электропроводность раствора по мере оттитровывания серной кислоты уменьшается.

При дальнейшем прибавлении щелочи происходит осаждение малорастворимого гидроксида никеля:



Так как подвижности ионов Ni^{2+} ($\lambda_0 = 52$) и Na^+ ($\lambda_0 = 52$) одинаковы, то электропроводность раствора при протекании этой реакции меняется незначительно.

После достижения точки эквивалентности (т. эк.), соответствующей оттитровыванию сульфата никеля, при дальнейшем добавлении щелочи увеличивается концентрация высокоподвижных ионов OH^- ($\lambda_0 = 205$), и электропроводность раствора возрастает.

Таким образом, объем титранта в первой точке эквивалентности V_1 соответствует оттитровыванию H_2SO_4 , а разность объемов титранта во второй и первой точках эквивалентности ($V_2 - V_1$) соответствует оттитровыванию NiSO_4 .

Оборудование, посуда, реактивы: кондуктометр с измерительным датчиком; магнитная мешалка со стержнем; бюретка; стакан вместимостью 150 мл; 0,1000 М стандартный раствор NaOH или KOH .

Выполнение работы

Проведение титрования. Получить анализируемый раствор в стакан для титрования, добавить ~ 70–100 мл дистиллированной воды, опустить в стакан стержень магнитной

мешалки и погрузить измерительный датчик в раствор таким образом, чтобы отверстия на защитном корпусе датчика находились в растворе (при необходимости долить дистиллированную воду).

При постоянном перемешивании провести титрование, добавляя в анализируемый раствор по 0,2–0,5 мл стандартного раствора щелочи из бюретки и фиксируя значения электропроводности χ (мСм/см).

Титрование продолжать до тех пор, пока не будет получено 5–8 точек на восходящем участке кривой после второго излома.

Расчет результатов.

Построить кривую титрования в координатах χ (мСм/см) – V (мл). Для нахождения объемов титранта в точках эквивалентности следует продлить линейные участки кривой до пересечений и определить V_1 и V_2 .

На основе закона эквивалентов рассчитать массу (г) H_2SO_4 и $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в выданном для анализа растворе.

Эталоны решения задач

Задача 1. Сопротивление ячейки с 0,1 моль-экв/л раствора NaCl равно 46,8 Ом. Площадь каждого электрода 1,50 см², а расстояние между ними 0,75 см. Определите удельную и эквивалентную электрическую проводимость.

Решение: Электрическая проводимость раствора вычисляется по формуле:

$$L = 1 / R = 1 / 46,8 = 0,0214 \text{ Ом}^{-1} = 0,0214 \text{ См.}$$

Рассчитываем удельную электрическую проводимость:

$$L = \chi (S / l); \chi = L l / S; \chi = (0,0214 \cdot 0,75 / 1,50) = 0,0107 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 0,0107 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Рассчитываем эквивалентную электрическую проводимость:

$$\lambda = (\chi \cdot 1000) / c = (0,0107 \cdot 1000) / 0,1 = 107 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} = 107 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ответ: $\chi = 0,0107 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; $\lambda = 107 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Задача 2. При кондуктометрическом титровании 50 мл раствора HCl 0,01 моль-экв/л NaOH были получены следующие данные

$V_{NaOH}, \text{ мл}$	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
$\chi \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$	1,50	1,09	0,67	0,63	0,99	1,35

Рассчитайте концентрацию HCl по данным кондуктометрического титрования.

Решение: Строим график кондуктометрического титрования в координатах: χ – V (удельная электрическая проводимость – объем раствора титранта) и определяем по графику точку эквивалентности (5,0 мл раствора NaOH). Рассчитываем молярную концентрацию эквивалента раствора HCl из соотношения:

$$C(HCl) \cdot V(HCl) = C(NaOH) \cdot V(NaOH)$$

$$C(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) / V(\text{HCl}) = 0,01 \cdot 5,0 / 50 = 0,001 \text{ моль-экв/л}$$

Ответ: 0,001 моль-экв/л.

Задача 3. Сопротивление 9% раствора KCl, измеренное в ячейке с электродами площадью $1,6 \text{ см}^2$ и расстоянием между ними 0,8 см, равно 2,7 Ом. Определить удельную (κ) и эквивалентную (λ) электропроводность раствора KCl.

Решение.

Определим удельную электропроводность.

$$\kappa = 1/RA = (1/2,7)(1/1,6) = 0,231 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}.$$

Определим молярную концентрацию раствора.

Согласно справочным данным, р-р 9% хлорида калия имеет плотность $\rho = 1,029 \text{ г/см}^3$.

$$C_m = 10w\rho/Mr = 10 \cdot 9 \cdot 1,029/74,5 = 1,243 \text{ М}.$$

Определим эквивалентную электропроводность.

$$\lambda = 1000\kappa/C = 1000 \cdot 0,231/1,243 = 185,94 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2(\text{моль-экв})^{-1}.$$

Задача 4. Определить константу диссоциации миндальной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, степень диссоциации и водородный показатель, если удельная электропроводность $0,015 \text{ моль} \cdot \text{экв/л}$ раствора ее в воде составляет $9,54 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Подвижности ионов составляют $\lambda^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-) = 62$, $\lambda^0(\text{H}^+) = 362$.

Решение.

Определим эквивалентную электропроводность.

$$\lambda = 1000 \kappa/C = 1000 \cdot 9,54 \cdot 10^{-4}/0,015 = 63,6 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2(\text{моль-экв})^{-1}.$$

Определим электропроводность бесконечно разбавленного раствора.

$$\lambda_\infty = \lambda^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-) + \lambda^0(\text{H}^+) = 62 + 362 = 424$$

Определим степень диссоциации.

$$\alpha = \lambda / \lambda_\infty = 63,6/424 = 0,15$$

Пример 3. Определить молярную и массовую концентрацию NaCl в растворе, если сопротивление электрохимической ячейки R, заполненной этим раствором, составляет 34,7 Ом. Постоянная ячейки k равна $1,46 \text{ м}^{-1}$, молярная электрическая проводимость $\kappa = 0,0085 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Решение. Зная сопротивление и постоянную ячейки, находим удельную электрическую проводимость раствора электролита:

$$\kappa = k / R = 1,46 / 34,7 = 0,42 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$$

затем определяем его молярную концентрацию:

$$C(\text{NaCl}) = \kappa \cdot 10^{-3} / \lambda_c = 0,42 \cdot 10^{-3} / 8,5 \cdot 10^{-3} = 0,005 \text{ моль/л}$$

Массовую концентрацию хлорида натрия находим по формуле

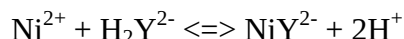
$$P(\text{NaCl}) = C(\text{NaCl}) \cdot M_r(\text{NaCl}) = 0,005 \cdot 36,5 = 0,18 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$$

Задача 4. Определить содержание никеля в пробе руды массой 1,875 г., если после перевода руды в растворимую форму в мерной колбе на $100,00 \text{ см}^3$ на кондуктометрическое титрование $10,00 \text{ см}^3$ полученного раствора затрачивается $7,8 \text{ см}^3$ 0,1 моль-экв/л раствора комплексона III. Титрование проводят в отсутствии буферного

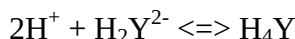
раствора.

Решение.

До точки эквивалентности электропроводность раствора возрастает за счет увеличения концентрации высокоподвижных ионов H^+ в соответствии с реакцией:



После точки эквивалентности электропроводность раствора уменьшается в результате связывания H^+ избытком титранта в малодиссоциированную кислоту



Излом (максимум, определяемый точкой пересечения линий тренда) кривой соответствует точке эквивалентности.

Определим массу никеля.

$$m(Ni^{2+}) = (C(1/1ЭДТА) \cdot V_{тэ}(ЭДТА) \cdot M(1/1Ni^{2+})/1000) \cdot (V_k / V_a) = (0,1 \cdot 7,8 \cdot 58,7/1000) \cdot (100/10) = 0,45786 \text{ г.}$$

Содержание в руде составит $100 \cdot 0,45786/1,875 = 24,42\%$.

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. Измерение какого свойства лежит в основе кондуктометрического анализа? В каких единицах это свойство измеряется и с помощью каких устройств?
2. Какие свойства в кондуктометрии принято обозначать символами χ и λ ?
3. Как практически определяют концентрацию методом прямой кондуктометрии?
4. Почему в основном используется графический путь решения? Какой вид имеет градуировочный график?
5. Какие определения невозможно выполнить методом прямой кондуктометрии: а) определение качества дистиллированной воды; б) содержания натрия и калия в морской воде; в) общего содержания примесей в технической серной кислоте; г) общего содержания солей в минеральных водах? Ответ поясните.
6. Охарактеризуйте основные узлы прибора для кондуктометрического титрования.
7. Изобразите и объясните ход кривой титрования смеси сильной и слабой кислот щелочью (на любом конкретном примере). Как найти объемы, пошедшие на титрование каждого из компонентов?
8. Как находят точку эквивалентности, если на кривой титрования нет четко выраженного излома?
9. Какие из перечисленных достоинств следует отнести к методу кондуктометрического титрования: а) высокая точность; б) высокая чувствительность; в) возможность титрования мутных и окрашенных растворов; г) возможность анализа смесей двух веществ без предварительного разделения; д) возможность титрования в присутствии посторонних электролитов?
10. Какие виды кондуктометрии используются в анализе?

Тесты

1. Какой физический показатель измеряет кондуктометр?

- а) оптическую плотность
- б) показатель преломления
- в) удельную электропроводность
- г) рН

2. Кондуктометрический электрод хранится в насыщенном растворе хлорида калия

- а) верно
- б) неверно

3. Прямая кондуктометрия предусматривает построение калибровочного графика. Как кондуктометрируются стандартные растворы?

- а) в порядке уменьшения концентрации определяемого компонента
- б) в порядке увеличения концентрации определяемого компонента
- в) в произвольном порядке

4. Различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование

- а) верно
- б) неверно

5. В каких единицах измеряется удельная электрическая проводимость?

- а) Моль/л
- б) Н/м
- в) См/м
- г) Па*с

6. Можно ли использовать кондуктометр без электрода?

- а) можно
- б) нельзя

7. Какой показатель откладывается по оси абсцисс при построении графика кондуктометрического титрования?

- а) показатель преломления
- б) удельная электрическая проводимость
- в) объем прилитого рабочего раствора, мл
- г) эквивалентная проводимость

Хронометраж:

2 часового занятия:

Организационный момент – 3 мин.

Опрос – 20 мин.

Пояснения к выполнению работы – 20 мин.

Выполнение и оформление работы – 47 мин.

1 часового занятия:

Изложение нового материала – 40 мин.

Проверка работ и задание на дом – 5 мин.

Литература:

Основная:

1. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа [Текст] 6 учебник /Ю.Я Харитонов.-6-ое издание, испр. И доп.- ГЭОТАР-Медиа, 2014.
2. Харитонов, Ю.Я Примеры и задачи по аналитической химии (Гравиметрия, экстракция, неводное титрование, физико-химические (инструментальные методы анализа)) учебник М.: Высш. шк., 2014-752с.

Дополнительная:

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия: учеб: в 2 кн. Кн. 2: Физико-химические методы анализа. - 2007. - 384 с.
2. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: Учебник для вузов / Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В.; ред. Петрухин О.М. - М.: Химия, 2001. – 496 с.
3. Дж. Плэмбек Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение. М.: Мир, 1985.
4. Кириллов В.В., Добрышин К.Д. Практикум по физико-химическим методам анализа. Ч. I. Электрохимические методы анализа. 2-е изд., испр.: Учеб. пособие. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2008. – 162 с.
- 6 .К. Камман Работа с ионселективными электродами. М.: Мир, 1980.
7. Г. К Будников, В. Н Майстренко, Вяселев М. Р. Основы современного электроанализа. М.: Химия, 2001.
8. Бокова Т.И. Инструментальные химические методы анализа: метод. пособие./Бокова Т.И., Чемерис М.С., Юсупова Г.П., Кусакина Н.А.- Новосибирск: НГАУ, 2002.-80 с.
9. Стожко, Г. М. Бельшева, А. В. Чернышева]; Федер. агентство по образованию, Урал. гос. экон. ун-т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. гос. экон. ун-та, 2010. Ч. 1. Электрохимические методы анализа. – 58 с.
10. Сайты учебных центров – ЭБС «Консультант студента»