

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1. Потенциометрический анализ

Потенциометрия, или ионометрия, – с ионоселективными электродами играет заметную роль в прикладной аналитической химии. Потенциометрия особенно важна при анализе объектов окружающей среды. Экспрессность, надёжность, возможность определений без нарушения целостности объекта привлекли внимание к прямому потенциометрическому методу с применением ионоселективных электродов. В последнее время для непосредственного изучения различных объектов применяют ионоселективные электроды: Ca^{2+} , $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$, K^{+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Na^{+} , H^{+} , NO_3^{-} , NO_2^{-} , Cl^{-} , F^{-} , ClO_4^{-} и др.

Достоинством потенциометрического метода анализа является определение концентраций ионов в течение нескольких минут, в большинстве случаев без предварительного разделения компонентов, при необходимости в мутных, окрашенных водных и неводных средах.

2. Сущность потенциометрии

Потенциометрический метод анализа основан на использовании зависимости электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента от концентрации определяемого вещества в анализируемом растворе. Гальванический элемент – электрохимическая ячейка, в которой происходит превращение энергии химической реакции в электрическую работу. Гальванический элемент представляет собой систему, состоящую из электродов и электролитов, контактирующих между собой. Обычно на практике гальванический элемент содержит два электрода.

Электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемых ионов в растворе, называется измерительным или индикаторным. Второй электрод, относительно которого измеряется потенциал индикаторного электрода, называется электродом сравнения.

3. Электроды, используемые в потенциометрии

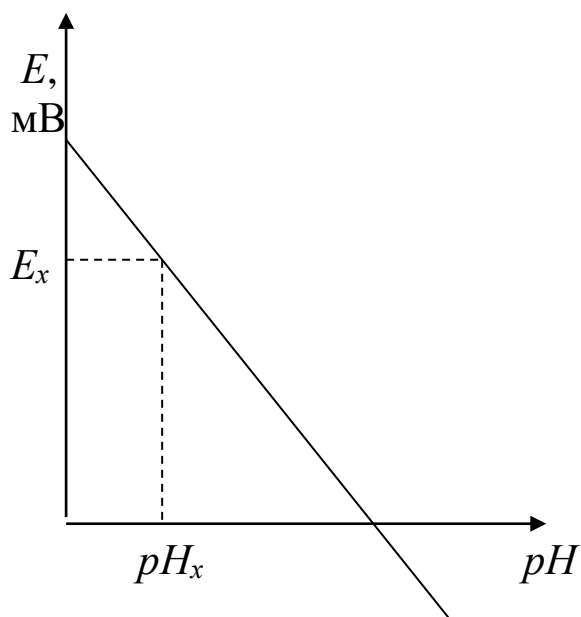
В качестве индикаторных электродов в потенциометрии используют ионоселективные электроды. Среди них наибольшее распространение получил стеклянный электрод, предназначенный для определения pH .

В качестве электродов сравнения в потенциометрическом анализе используют хлорсеребряный или каломельный электроды.

4. Методы потенциометрического анализа

В потенциометрическом анализе различают метод прямой потенциометрии (ионометрии) и метод потенциометрического титрования.

Прямая потенциометрия основана на измерении ЭДС гальванического элемента, по которой определяют концентрацию потенциалопределяющего иона в растворе. При использовании данного метода предварительно калибруют электрод по серии стандартных растворов, т.е. устанавливают зависимость $E = f(C_x)$. Полученная зависимость представляет собой прямую линию в интервале концентраций потенциалопределяемого иона $10^{-1} \div 10^{-4}$ М. Далее по калибровочному графику, измерив ЭДС, находят концентрацию определяемого иона в исследуемом растворе.



Методом прямой потенциометрии на практике определяют pH , концентрацию ионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , NO_3^- .

Важнейшие преимущества данного метода – постоянство концентрации анализируемого раствора в ходе определения, возможность исследовать малые объёмы разбавленных растворов, автоматизация определений.

Задачи по теме «Потенциометрия»

Задача 1. Для определения фторид-ионов методом калибровочного графика приготовили серию стандартных растворов и измерили потенциалы фторид-селективного электрода относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Используя полученные данные, построить калибровочный график:

$C(F^-)$, моль/л	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
E , мВ	330	275	225	170	120

По калибровочному графику определить концентрацию фторид-ионов (г/л) в исследуемом образце, если 15 мл исследуемого раствора поместили в колбу

вместимостью 100 мл и довели объем до метки фоновым раствором. Потенциал фторид-селективного электрода в полученном растворе составил 195 мВ.

Ответ: $C_x = 0,0248$ (моль/л), то есть с учетом разбавления в пять раз больше, чем по калибровочному графику.

Задача 2. Рассчитайте концентрацию NH_4VO_3 в анализируемом растворе, если при потенциометрическом титровании 20,0 мл раствора NH_4VO_3 0,1 моль/л раствором FeSO_4 были получены следующие данные:

$V(\text{мл})$	10,0	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0	15,5	16,0
$E(\text{мВ})$	730	700	680	650	550	500	480	470

Решение: Точка эквивалентности, найденная по графику соответствует 14,35 мл раствора FeSO_4 , затраченного на титрование анализируемого раствора NH_4VO_3 .

$$C(\text{NH}_4\text{VO}_3) = 14,35 (0,1 / 20,0) = 0,0717 \text{ моль/л}$$

Ответ: 0,0717 моль/л.

Фотометрический анализ

Метод основан на изучении спектров поглощения анализируемых веществ.

Способность анализируемого вещества поглощать свет зависит от природы исследуемого компонента и его концентрации в растворе. Благодаря этому возможно качественное и количественное определение элементного (или молекулярного) состава вещества.

1. Основной закон поглощения электромагнитного излучения

Оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации поглощающего вещества и толщине слоя раствора (Бугера–Ламберта–Бера):

$$D = \epsilon_\lambda c l, \text{ где:}$$

D – оптическая плотность раствора

ϵ_λ – молярный коэффициент поглощения света (зависит от природы вещества)

c – концентрация вещества в исследуемом растворе

l – толщина слоя исследуемого раствора

2. Принципиальная схема прибора для фотометрического анализа

Общая схема фотометрической установки представлена на рисунке. Источники излучений. Для работы в определенной области спектра прибор должен быть снабжен источником излучений достаточной интенсивности.

При работе в УФ–области спектра в качестве источников излучения применяют водородную и дейтериевую лампы.

При работе в видимой и ближней ИК–областях спектра источником излучения служит обычная вольфрамовая лампа накаливания, дающая сплошной спектр.

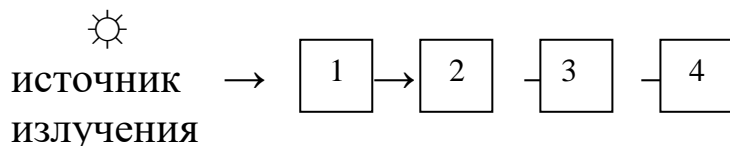


Рисунок. Принципиальная схема фотометрической установки: 1 – монохроматор; 2 – кювета; 3 – детектор; 4 – прибор-индикатор.

Монохроматор (1). Монохроматор или светофильтр – основная часть спектрального прибора.

Светофильтры представляют собой твёрдые (стеклянные, желатиновые, целлофановые и т.п.) или жидкие среды, обладающие избирательным пропусканием излучения с достаточно узким интервалом длин волн.

На практике для фотометрирования светофильтр выбирают так, чтобы спектральная область максимального поглощения излучения окрашенным раствором и область максимального пропускания излучения светофильтром совпадали.

Помимо этого светофильтр иногда выбирают по цвету исследуемого раствора

Цвета растворов и соответствующих им светофильтров

Цвет раствора	Область максимального поглощения лучей раствором, нм	Цвет светофильтра
1. Желто-зелёный	400 – 450	Фиолетовый
2. Желтый	450 – 480	Синий
3. Оранжевый	480 – 490	Зелёно-синий
4. Красный	490 – 500	Сине-зелёный
5. Пурпурный	500 – 560	Зелёный
6. Фиолетовый	560 – 575	Желто-зелёный
7. Синий	575 – 590	Желтый
8. Зелёно-синий	590 – 625	Оранжевый
9. Сине-зелёный	625 – 700	Красный

Кюветы (2). Жидкие образцы перед измерением должны быть помещены в соответствующие кюветы.

Большинство фотоэлектроколориметров снабжено прямоугольными кварцевыми кюветами.

Большое значение в фотометрии уделяют чистоте рабочих стенок кювет. Для очистки кювет от загрязнений их необходимо на некоторое время опустить в концентрированную соляную кислоту, после чего тщательно промыть водой.

Заполнение кювет растворами. Чисто вымытые кюветы насухо вытирают снаружи.

Перед заполнением кюветы её ополаскивают небольшой порцией исследуемого раствора, чтобы его концентрация не изменилась вследствие разбавления водой, оставшейся в кювете. Если измеряют плотность ряда стандартных растворов, то мыть кювету перед заполнением её очередным раствором не следует. Перед заполнением кюветы очередным раствором её ополаскивают этим же раствором. Вначале измеряют оптическую плотность менее, а затем более концентрированных растворов. Заполняют кювету раствором так, чтобы нижний край мениска жидкости находился на метке, нанесённой на одной из граней кюветы.

Установка кювет в кюветное отделение. Кюветы устанавливают в кюветное отделение всегда в строго определённом положении, что связано с различиями в отражении или рассеянии лучей. При длительной работе происходит нагрев прибора. Температура в кюветном отделении повышается, в результате чего раствор иногда мутнеет, что сильно изменяет поглощение. Поэтому требуется заново заполнить кювету раствором.

Детекторы (3). Фотоэлементы как приёмники излучений наиболее часто используют в современных спектральных приборах. В фотоэлементе слой полупроводника (Se, Ag₂S и др.) нанесён на металлическую пластинку. При попадании светового потока на фотоэлемент возникает электрический ток, фиксируемый гальванометром

Прибор-анализатор (4) – регистратор или самописец

3. Способы определения концентрации вещества

Концентрацию вещества в исследуемом растворе по измерению оптической плотности определяют двумя способами.

1. Метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого растворов (расчётный метод)

Для определения концентрации исследуемого вещества проводят перевод анализируемой пробы в раствор, получение окрашенного соединения и измерение поглощения полученного раствора (фотометрирование). Аналогично готовят стандартный окрашенный раствор и фотометрируют при той же толщине слоя.

По закону Бугера–Ламберта–Бера оптические плотности исследуемого и стандартного растворов прямо пропорциональны их концентрациям:

$$\frac{D_x}{D_{ст}} = \frac{C_x}{C_{ст}} \quad \text{или} \quad C_x = \frac{D_x \cdot C_{ст.}}{D_{ст.}}$$

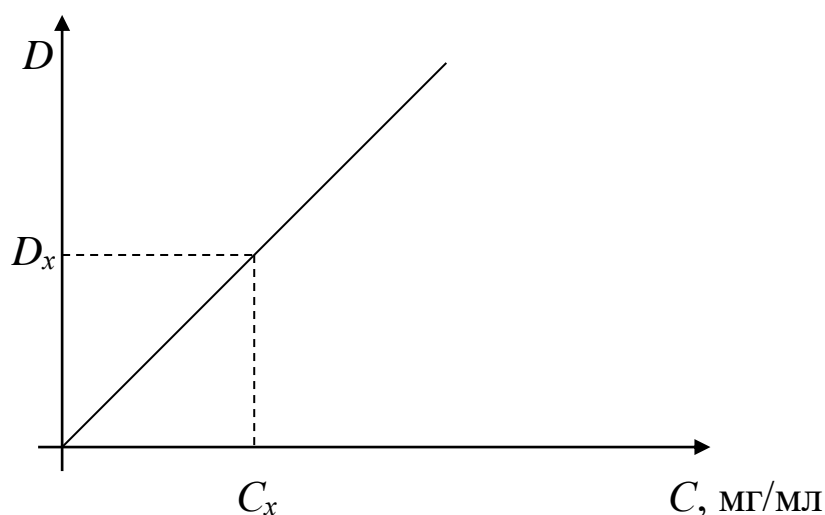
Метод сравнения используют при однократных определениях.

2. Метод градуировочного графика (графический метод)

Для построения градуировочного графика готовят серию из 5 – 8 стандартных растворов, содержащих известное количество, исследуемого вещества.

Интервал концентраций стандартных растворов должен охватывать область возможных изменений концентраций исследуемого раствора, в нём зависимость $D = f(C)$ должна быть линейной, а оптические плотности стандартных растворов должны лежать в интервале оптической плотности от 0,12 до 1,45.

Далее измеряют оптические плотности приготовленных стандартных растворов и по значениям строят градуировочный график $D = f(C)$ (рис.)



Затем определяют оптическую плотность исследуемого раствора (D_x) и по градуировочному графику находят концентрацию исследуемого вещества (C_x).

Графический метод применяют при проведении серийных фотометрических анализов.

Задачи

Задача 1. Реагент образует со свинцом комплекс состава 1:1, молярный коэффициент поглощения которого равен 4200. Рассчитайте концентрацию свинца в моль/л и мг/л, которую можно измерить в кювете с $l=1$ см, если оптическая плотность этого раствора равна 0,1.

Задача 2. К 25 мл раствора, содержащего 3,8 мкг/мл Fe (III) добавили избыток KSCN и разбавили до объема 50 мл. Какова оптическая плотность полученного раствора, если $l=25$ см и $\varepsilon_\lambda = 7000$?

Задача 3. При фотоколориметрическом определении Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой из стандартного раствора с содержанием железа 10 мг/см³ приготовили ряд разведений в мерных колбах вместимостью 100 см³, измерили оптическое поглощение и получили следующие данные:

$V_{ст}, \text{см}^3$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
A	0,12	0,25	0,37	0,50	0,62	0,75

Определите концентрацию Fe^{3+} в анализируемых растворах, если их оптическое поглощение равно 0,30 и 0,50.

Решение. Строим калибровочный график для стандартного раствора и находим концентрацию при оптическом поглощении 0,30 и 0,50.

Ответ: 24,0 и 40,0 мг/100 см³.

Задача 4. МОЛЯРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА РЕТИНОЛА АЦЕТАТА ($C_{22}H_{32}O_2$) В СПИРТОВОМ РАСТВОРЕ РАВЕН $\varepsilon = 50900$ ПРИ $\lambda = 326$ НМ. РАССЧИТАЙТЕ ОПТИМАЛЬНУЮ КОНЦЕНТРАЦИЮ В Г/ДМ³ РЕТИНОЛА АЦЕТАТА В СПИРТОВОМ РАСТВОРЕ. ЕСЛИ $L = 1$ СМ.

- 1) $2,8 \cdot 10^{-3}$; 2) $2,8 \cdot 10^{-6}$; 3) $3,28 \cdot 10^{-8}$; 4) $3,28 \cdot 10^{-5}$.

Задача 5. ВЫЧИСЛИТЕ МОЛЯРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСА МЕДИ, ЕСЛИ ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО 0,40 МГ МЕДИ В 250 СМ³ ПРИ $L = 1$ СМ РАВНА 0,150.

- 1) 2400; 2) 2400; 3) 6000; 4) 4800.