



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Кафедра биологии растений и химии

ХИМИЯ

**Теоретический раздел
Лекция
Физико-химические методы анализа**



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Физико-химические методы анализа

1. Значение и сущность физико-химических методов анализа.

Без достоверных данных качественного и количественного анализа почв, удобрений, природных и сточных вод, воздуха и т. д. нельзя решить многие задачи экологии, карантинной службы, почвоведения и агрохимии, поэтому успехи данных направлений неразрывно связаны с развитием аналитической химии. Недаром многие ученые, внесшие неоценимый вклад в исследование природных объектов, особенно в химию почв, одновременно были и выдающимися химиками-аналитиками. Среди них можно назвать И. Берцелиуса, Г. Дэви, Ю. Либиха, Д. И. Менделеева, К. К. Гедройца. Аналитическую химию даже выделяют (Д. С. Орлов) как одно из направлений науки химии почв.

Почвы - сложный аналитический объект, включающий неорганические (минеральные), органические (гумус) и элементоорганические (органоминеральные) вещества. В почвах могут присутствовать практически все элементы, их содержание колеблется в широких пределах: для макроэлементов - от десятых долей до нескольких процентов (Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, C) и десятки процентов (Si, O); для микро- и ультрамикроэлементов - от 10^{-8} до 10^{-3} % (Ba, Sr, B, Rb, Cu, V, Cr, Ni, Co, Li, Mo, Cs, Se); промежуточное положение занимают элементы с содержанием $10^{-3}/10^{-1}$ % (Ti, Mg, N, P, S, H).

Сложность состава почв, почвенных растворов и вытяжек, природных вод не позволяет автоматически переносить на них методы, разработанные для определения элементов в чистых растворах или в объектах, близких по свойствам почвам (например, минералы и руды).

До начала XX в. анализ почв и природных объектов проводили в основном химическими методами. При этом были созданы надежные методики определения макрокомпонентов, выпущены фундаментальные руководства, накоплен фактический материал по составу почв разных регионов Земли. Однако развитие сельского хозяйства ставило новые задачи перед аналитической химией почв: а именно определение микроэлементов, увеличение числа анализов и их достоверности, повышение экспрессности определений, автоматизация анализа. Эти вопросы можно было решить только с привлечением физических и физико-химических методов, которые используют также при изучении физических свойств и при определении строения органических и неорганических компонентов природных объектов.

Химические методы анализа **не всегда удовлетворяют** современным требованиям, особенно **при проверке чистоты веществ**. Все вещества представляют собой как бы растворы примесей в основном компоненте. Поэтому получить абсолютно чистое вещество практически невозможно, так как в нем тотчас происходит «рас-



творение» компонентов окружающей среды, т. е. примесей. Иначе говоря, небольшое количество абсолютно чистого вещества может существовать лишь очень ограниченное время. Поэтому в технике вещество считают чистым, если повторная очистка не изменяет его физических свойств.

В аналитической химии чистым называют вещество, в котором современными методами не удается обнаружить примеси. Например, спектрально чистыми называют металлы, в которых примеси не обнаруживаются при помощи спектрального анализа. Анализ особо чистых веществ на содержание примесей практикуется в атомной и металлургической промышленности.

Для управления технологическими процессами в промышленности, а также биологическими процессами нужны быстрые методы анализа, позволяющие контролировать ход процесса. Поэтому существуют тенденции к разработке не только высокочувствительных, но и так называемых «экспрессных», т. е. ускоренных методов анализа. Некоторые из физических и **физико-химических методов отличаются высокой чувствительностью и быстротой выполнения.**

Например, с помощью фотометрического анализа удастся определять в веществе содержание примесей порядка $10^{-5}\%$, с помощью спектрального анализа – 10^{-6} , а с помощью люминесцентного анализа – $10^{-7}\%$. Радиометрический (радиоактивационный) анализ дает возможность определять некоторые примеси даже порядка $10^{-9}\%$. Следовательно, этот метод чувствительнее гравиметрического, титриметрического, фотометрического, спектрального и некоторых других.

Инструментальные методы анализа занимают все более важное место в системе агрохимической службы страны. Важную роль приобрели они и в контроле загрязненности окружающей среды (почвы, растений, природных вод) пестицидными остатками.

Применение физико-химических методов анализа нашло свое отражение в биологических, экологогигиенических и агрохимических исследованиях, где также требуется определение более низкого содержания компонентов в биологических жидкостях и тканях, удобрениях и пестицидах, в воздушной и водной средах.

Точность физико-химических методов сильно колеблется в зависимости от метода. Наиболее высокой точностью (до 0,001%) обладает *кулонометрия*, основанная на измерении количества электричества, которое затрачивается на электрохимическое окисление или восстановление определяемых ионов или элементов. Большинство физико-химических методов имеют погрешность в пределах 2-5 %, что превышает погрешность химических методов анализа. Однако такое сравнение погрешностей не вполне корректно, так как оно относится к разным концентрационным областям. При небольшом содержании определяемого компонента (около $10^{-3}\%$ и менее) классические химические методы анализа вообще непригодны; при больших концентрациях физико-химические методы успешно соперничают с хими-



ческими. К числу существенных недостатков большинства физико-химических методов относится обязательное наличие эталонов и стандартных растворов.

2. Классификация методов.

Среди физико-химических методов наибольшее практическое применение имеют спектральные и другие оптические методы; электрохимические и хроматографические методы анализа.

Эффективные методы анализа и исследования природных объектов

Оптические методы анализа. Эти методы основаны на измерении оптических показателей анализируемых веществ, на изучении взаимодействия электромагнитного излучения с атомами или молекулами вещества, сопровождающегося излучением, поглощением или отражением лучистой энергии.

Спектроскопические методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением:

— эмиссионный спектральный анализ, используемый для установления качественного состава природных объектов и ориентировочного количественного анализа;

— эмиссионная фотометрия пламени, применяемая для определения щелочных и щелочно-земельных элементов, высокочувствительная и простая в исполнении;

— атомно-абсорбционная спектроскопия, все чаще применяемая для определения микроэлементов;

— методы люминесценции, перспективные для определения микроэлементов и органических веществ (пока не получили широкого распространения);

— рентгенофлуоресцентный анализ, перспективный для определения микроэлементов (этот метод требует сложную и дорогую аппаратуру).

Способность поглощать свет молекулами и ионами в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра позволила создать **молекулярно-абсорбционный анализ** (колориметрию, фотоколориметрию, спектрофотометрию, ИК-спектроскопию).

Электрохимические методы, основанные на электрохимических свойствах определяемых веществ:

— прямая потенциометрия (ионометрия), применяемая для определения содержания различных ионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , Br^- и др.), pH и окислительно-восстановительных потенциалов природных объектов основаны на разности потенциалов;

— вольт-амперометрия, используемая для определения микроэлементов и органических веществ, а также для изучения взаимодействия элементов с органическими веществами основана на зависимости величины тока от приложенного потенциала;



— кондуктометрия, применяемая для определения общего содержания солей в природных водах и водных вытяжках из почв основаны на измерении электрической проводимости;

— кулонометрия, применяемая для определения кислорода в водах и газах основана на количества электричества, прошедшего через раствор.

Хроматографические методы, основанные на сорбционных процессах:

— распределительная хроматография на бумаге и в тонком слое, применяемая для разделения и идентификации микроколичеств органических и неорганических веществ;

— ионообменная хроматография, используемая для разделения органических и неорганических веществ;

— газожидкостная хроматография, наиболее перспективный метод анализа сложных смесей органических веществ.

3. Фотометрические методы анализа

Фотометрические методы анализа основаны на избирательном **поглощении света** анализируемым веществом или его соединением с подходящим реагентом. Интенсивность поглощения можно измерять любым способом, независимо от характера окрашенного соединения. Точность метода зависит от способа измерения. Различают колориметрический, фотоколориметрический и спектрофотометрический методы.

В *колориметрическом* методе окраску анализируемого раствора **визуально** сравнивают с окраской стандартного. Однако визуально невозможно установить количественно, во сколько раз один раствор окрашен интенсивнее другого. В этом случае можно установить только одинаковую окраску анализируемого раствора при сравнении его со стандартным.

Каждое вещество поглощает (или отражает) определенное количество света. Величина поглощения (или отражения) света определяется природой анализируемого вещества и его концентрацией в растворе. Благодаря этому возможно качественное и количественное определение элементного (или молекулярного) состава вещества методом абсорбционной спектроскопии. Абсорбционный анализ подразделяют на спектрофотометрический и фотометрический методы.

Фотоколориметрический метод позволяет количественно определить интенсивность поглощения света анализируемым раствором с помощью фотоэлектроколориметров (иногда их называют просто фотоколориметрами). Для этого готовят серию стандартных растворов и вычерчивают зависимость светопоглощения определяемого вещества от его концентрации. Эта зависимость называется градуировочным графиком. В фотоколориметрах световые потоки, проходящие через раствор, имеют широкую область поглощения - 30-50 нм, поэтому свет здесь является



полихроматическим. Это приводит к потере воспроизводимости, точности и избирательности анализа. Достоинство фотоколориметра заключается в простоте конструкции и высокой чувствительности благодаря большой светосиле источника излучения – лампы накаливания.

Более чувствительным и точным является *спектрофотометрический* метод. В используемых приборах – *спектрофотометрах* – световой пучок, проходящий через раствор, монохроматичен, т.е. имеет одну длину волны. Измерение поглощения света растворами на спектрофотометрах проводят при длине волны максимума поглощения. Это дает возможность в одном растворе анализировать вещества, максимумы поглощения, которых расположены при разных длинах волн. Так же, как и фотоколориметрический метод, спектрофотометрический основан на пропорциональной зависимости между светопоглощением и концентрацией поглощающего вещества.

В основу фотометрических методов положено образование окрашенных соединений, интенсивность светопоглощения которых измеряется. Окрашенные соединения в растворе образуются в результате реакций окисления-восстановления и комплексообразования. ОВ-реакции, применяемые в фотометрии, например окисления Mn^{2+} до MnO_4^- протекают, как правило, практически до конца. У веществ в зависимости от их природы наиболее ярко выраженные полосы поглощения располагаются в разных областях спектра: в ультрафиолетовой (длина волн 200-400 нм), видимой (400-700 нм) и инфракрасной (800-25 000 нм). Соответственно этому абсорбционные спектральные определения производят в ультрафиолетовой, видимой и в инфракрасной областях спектра.

Сущность колориметрического анализа

Колориметрия - один из наиболее простых методов фотометрического анализа. Она основана на измерении поглощения света окрашенными растворами в видимой части спектра. Колориметрический метод анализа был предложен русским химиком В. М. Севергиным в 1795 г.

Растворы многих веществ имеют характерную окраску, обусловленную избирательным поглощением света ионами или молекулами. Например, окрашены комплексы $[Fe(SCN)]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- и некоторые другие. Нередко окрашивание появляется уже при растворении вещества в воде. Однако чаще окраску вызывают, прибавляя к раствору реактив, взаимодействующий с определяемым элементом или ионом. Так, собственная окраска ионов Cu^{2+} недостаточно интенсивна для колориметрирования. Поэтому, определяя содержание меди, на раствор действуют избытком NH_4OH , в результате чего получается комплексный ион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ интенсивно-синего цвета.



Измеряя светопоглощение окрашенного раствора, или сравнивая полученную окраску с окраской раствора известной концентрации, определяют содержание окрашенного вещества в анализируемом растворе.

Зависимость между интенсивностью окраски раствора и содержанием в нем окрашенного вещества описывается законом Бугера – Ламберта - Бера и выражается уравнением

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

где I - интенсивность потока света, прошедшего через раствор; I_0 - интенсивность потока света, падающего на раствор; ε - коэффициент поглощения света - постоянная величина, зависящая от природы растворенного вещества (молярный коэффициент поглощения); C - молярная концентрация окрашенного вещества в растворе; l - толщина слоя светопоглощающего раствора, см.

Физический смысл закона Бугера – Ламберта - Бера состоит в следующем. *Растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой его концентрации и толщине слоя, а также при прочих равных условиях поглощают одну и ту же долю падающего на них света.* (светопоглощение таких растворов одинаково).

Если прологарифмировать приведенное выше уравнение и изменить знаки на обратные, то оно принимает следующий вид:

$$\lg(I_0/I) = \varepsilon C l.$$

Величина $\lg(I_0/I)$ является важнейшей характеристикой окрашенного раствора, ее называют *оптической плотностью раствора D (поглощением или экстинкцией, абсорбционностью)* :

$$D = \lg(I_0/I) = \varepsilon C l.$$

Следовательно, *оптическая плотность раствора (абсорбционность) прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора.*

Это означает, что при одинаковой толщине слоя раствора и других равных условиях оптическая плотность тем больше, чем выше концентрация в растворе окрашенного вещества.

Из этого вытекает вывод, очень важный для колориметрического анализа. Если сравнивают два раствора с различной концентрацией какого-нибудь окрашенного вещества, то одинаковая интенсивность окраски этих растворов достигается при толщине их слоев, обратно пропорциональной концентрациям.

Отношение интенсивности монохроматического потока излучения, прошедшего через исследуемый объект, к интенсивности первоначального потока излучения называют *прозрачностью* или *пропусканием (коэффициентом пропускания) T* раствора:

$$T = I/I_0 = 10^{-\varepsilon C l}.$$

Между оптической плотностью D и пропусканием T существует соотношение

$$D = - \lg T,$$



а если T выражают в процентах, то

$$D = \lg (1/T) 100 \quad \text{или} \quad D = 2 - \lg T.$$

Для определения концентрации C окрашенного раствора обычно измеряют его оптическую плотность D с помощью фотоэлектрического колориметра. При этом световой поток, проходя через кювету с анализируемым окрашенным раствором, попадает на фотоэлемент. Последний превращает световую энергию в электрическую, и возникающий электрический ток измеряют чувствительным гальванометром. Сила электрического тока, возникающего при действии световой энергии на фотоэлемент, прямо пропорциональна интенсивности освещения.

Помимо оптической плотности испытуемого раствора $D_{исп}$ измеряют (при одинаковой толщине слоя) оптическую плотность стандартного раствора $D_{ст}$, концентрация которого точно известна.

Концентрацию испытуемого раствора вычисляют по формуле

$$C_{исп} = (D_{исп}/D_{ст}) C_{ст}$$

Все изложенное выше относится главным образом к прохождению через раствор монохроматического света и к его поглощению окрашенными растворами. Однако и при прохождении через растворы обычного («белого») света, состоящего из лучей с различной длиной волн, интенсивность окраски изменяется в зависимости от концентрации и толщины слоя раствора по закону Ламберта - Бера. Этот закон используют не только для колориметрических определений, основанных на измерении оптической плотности растворов, но также и для определений, основанных на сравнении окрасок растворов.

Допустим, что имеются два раствора одного и того же вещества с различной концентрацией. Обозначим концентрацию первого раствора через C_1 а толщину слоя его - через l_1 . Интенсивность окраски слоя I_1 прямо пропорциональна концентрации раствора и толщине слоя: $I_1 = C_1 l_1$, интенсивность окраски сравниваемого слоя второго раствора h соответственно равна $I_2 = C_2 l_2$ Если интенсивности окраски наблюдаемых слоев одинаковы, получим $I_1 = I_2$, или $C_1 l_1 = C_2 l_2$.

Следовательно, *при равенстве окрасок произведения концентрации на толщину слоя одинаковы для обоих растворов.*

Имея в виду, испытуемый и стандартный растворы, можно написать:

$$C_{исп} l_{исп} = C_{ст} l_{ст} \quad \text{или} \quad C_{исп} = C_{ст} l_{ст} / l_{исп}$$

Таким образом, зная концентрацию стандартного раствора, легко вычислить концентрацию испытуемого. Следует иметь в виду, что закон Бугера-Ламберта-Бера справедлив для весьма разбавленных растворов и область применения его ограничена рядом факторов (изменением концентрации водородных ионов, наличием посторонних электролитов, разбавлением раствора или изменением его температуры).

Выполнение колориметрических определений требует соблюдения определенных условий.



1. Испытуемый и стандартный растворы готовят совершенно одинаковым способом и в одинаковых сосудах; реактивы прибавляют в одинаковой последовательности. Температура сравниваемых растворов также должна быть одинакова.

2. Перед прибавлением реактива, вызывающего окраску, оба раствора должны быть бесцветны. При необходимости нежелательную окраску устраняют.

3. Если испытуемый раствор содержит какие-нибудь примеси, то и к стандартному раствору добавляют такое же количество этих примесей.

4. Интенсивность измеряемой окраски не должна быть у растворов ни слишком малой, ни слишком большой.

5. Необходимо, чтобы окраска растворов была достаточно устойчивой в течение всего времени, необходимого для колориметрирования. Обычно окраски сравнивают сейчас же после приготовления растворов.

6. Растворы колориметрируют по возможности быстро. Длительное наблюдение окраски утомляет глаза и снижает точность отсчета. Через каждые 10-15 секунд глазам дают отдыхать.

7. Концентрации сравниваемых растворов должны быть небольшими (не более 1-2%) и не должны сильно отличаться друг от друга.

Не всегда стандартными окрашенными образцами для колориметрирования служат растворы. Образцы могут быть изготовлены из цветной пластмассы или представлять собой стандартные стекла, на которые нанесены желатиновые пленки с красителями. В качестве стандартов используют цветные таблицы с образцами окрасок.

Колориметрия обладает рядом преимуществ перед гравиметрией. Колориметрические определения выполняют гораздо быстрее. Если в гравиметрическом анализе химическая реакция является только началом определения, за которым следует ряд длительных операций, то в колориметрии после химической реакции сразу идет сравнение окрасок. Колориметрия отличается высокой чувствительностью. Например, в 50 мл раствора она позволяет обнаружить $1 \cdot 10^{-5}$ г марганца в виде MnO_4^- . Только при определении больших количеств того или иного иона гравиметрический и титриметрический методы дают более точные результаты.

Благодаря скорости определений, простоте методики, чувствительности и специфичности многих реакций, применяемых в колориметрии, она получила широкое распространение. Чаще всего ее применяют для определений микроколичеств (следов, примесей) различных элементов в почвах, растительном материале, рудах, сплавах, химических реактивах.



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



4. Способы определения концентрации

Аналитический сигнал в спектре-фотометрии регистрируют в основном фотоэлектрическим методом, т. е. измеряют оптическую плотность растворов. **Наиболее распространенным способом определения концентрации является метод градуировочного графика.** Использование других приемов зависит от требуемой точности, приборных возможностей, характера определяемого вещества, наличия примесей и т. д. **В ряде случаев аналитический сигнал фиксируют визуально (прибором служит глаз).**

Существует несколько визуальных методов определения концентрации. Они не очень точны, однако их до сих пор применяют в полевых условиях или при оценочных анализах.

ВИЗУАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Любое тело при прохождении через него полихроматического белого света (т. е. излучения, содержащего весь спектр длин волн видимой области) поглощает излучение определенных длин волн, пропуская все остальные. При этом пропущенное излучение воспринимается как цвет, дополнительный по отношению к поглощенному цвету. В табл. приведены основные и дополнительные цвета и соответствующие им интервалы длин волн.

Обычно появление характерной окраски при химической реакции используют в качественном анализе для обнаружения элементов. Глаз может лишь сравнить два излучения и указать, какое из них более (менее) интенсивно, но не может дать оценку интенсивности излучения, т. е. измерить разность интенсивностей или их отношение. Однако равенство световых потоков глаз фиксирует довольно точно – на этом свойстве и основаны визуальные количественные методы.

Таблица. Цвета видимого излучения

Интервал длин волн, нм	Цвет	
	основной	дополнительный
380—450	Фиолетовый	Желто-зеленый
450—495	Синий	Желтый
495 — 570	Зеленый	Желтый летовый
570—590	Желтый	Зеленоватый
590—620	Оранжевый	Сине-зеленый
620—750	Красный	

Метод стандартных серий. Метод заключается в сравнении окраски раствора неизвестной концентрации определяемого компонента с окраской стандартной серии растворов с известной концентрацией, т. е. с эталонными. Подбирают эталонный раствор, равный или более близкой по интенсивности исследуемому. Если ин-



тенсивность исследуемого раствора оказывается промежуточной между двумя соседними эталонами, то его концентрацию оценивают как среднюю между этими эталонами либо для большей точности, готовя новую стандартную серию с меньшими интервалами концентраций эталонов.

Для выполнения определения используют колориметрические пробирки (или цилиндры). Толщина слоя раствора должна быть во всех пробирках одинаковой. При интенсивной окраске растворы рассматривают сбоку, при слабой – сверху пробирки, увеличивая тем самым толщину слоя.

В зависимости от свойств определяемого вещества используют разные способы приготовления стандартных серий. Если вещество интенсивно окрашено, например перманганат-и дихромат-ионы, стандартную серию готовят из соответствующих солей - KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Если вещество слабо окрашено, то проводят химическую реакцию, добавляя реагенты, усиливающие окраску. Например, для более точного определения ионов меди добавляют аммиак; при этом вместо бледно-голубого аквакомплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ получают аммиакат меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ яркосинего цвета. Если вещество неустойчиво, то используют имитирующие растворы – это растворы устойчивых соединений, окрашенные так же, как исследуемое вещество. Например, для колориметрического определения кремния в виде неустойчивого во времени молибдено-кремниевого комплекса $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ желтого цвета применяют имитирующие растворы дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, устойчивого в растворах. Для этого готовят серию растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с такими концентрациями, чтобы окраска их совпадала с таковой растворов молибдено-кремниевого комплекса. Такая серия устойчива длительное время и может служить для экспрессных определений кремния. Имитирующие растворы можно заменить окрашенными стеклами. Наборы таких стекол для определения многих элементов выпускает промышленность.

Разновидностью метода стандартных серий являются определения с помощью индикаторной бумаги. Это обычная фильтровальная бумага, пропитанная раствором соответствующего реагента. Например, индикаторную бумагу для определения pH пропитывают смесью растворов индикаторов с разными значениями pH перехода окраски, для определения никеля – раствором диметил-глиоксима. Исследуемый раствор наносят на бумагу и сравнивают окраску пятна с окраской шкалы, прилагаемой к набору бумаги. Метод стандартных серий прост в исполнении и не требует подчинения растворов закону Бугера–Ламберта–Бера.

Методы уравнивания окраски. Эти методы основаны на уравнивании окраски раствора неизвестной концентрации вещества c_x с окраской раствора известной концентрации (эталон) $c_{\text{эт}}$. Окраску можно уравнивать изменением толщины слоя раствора или изменением ширины щели (диафрагмирование), через которую проходит световой поток.



При равенстве интенсивности окраски испытуемого и эталонного растворов $A_X = A_{ЭТ}$

$$\varepsilon I_X c_X = \varepsilon I_{ЭТ} c_{ЭТ}$$

Поскольку значение ε одинаково, то $I_X c_X = I_{ЭТ} c_{ЭТ}$ и $c_X = c_{ЭТ} I_{ЭТ} / I_X$.

Прием диафрагмирования используют в основном при фотоэлектрической регистрации аналитического сигнала. Простейшим прибором для работы по этому методу считают колориметр сливания (колориметр Генера), показанный на рис. 53. Он состоит из двух градуированных цилиндров с кранами. В один из них наливают окрашенный испытуемый раствор, а в другой – стандартный. Интенсивность окраски их рассматривают сверху вдоль оси цилиндров. Из цилиндра с более интенсивной окраской медленно выпускают раствор через кран до уравнивания окрасок. Записав толщину слоев по шкале обоих цилиндров, вычисляют концентрацию анализируемого раствора.

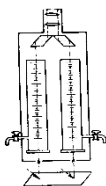


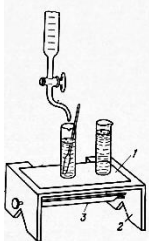
Схема колориметра сливания

Метод разбавления. В этом случае готовят один стандартный раствор. К испытуемой жидкости прибавляют реактив, вызывающий окрашивание. Затем, разбавляя раствор, окрашенный сильнее, добиваются получения одинаковой окраски. Выполняют это в одинаковых длинных и узких градуированных цилиндрах. Поставив их рядом, сравнивают окраски растворов в проходящем свете. Величину разбавления отсчитывают по делениям на цилиндре. Зная ее, а также концентрацию стандартного раствора, вычисляют концентрацию испытуемого. Например, если анализируемый раствор разбавили с 10 до 18,5 мл, то концентрация определяемого иона в нем перед разбавлением была в $18,5 : 10 = 1,85$ раз больше, чем в стандартном. Для определения концентрации испытуемого раствора достаточно известную концентрацию стандартного раствора умножить на 1,85.

Метод колориметрического титрования (метод дублирования). Наливают в цилиндр испытуемый раствор и реактивы, вызывающие его окрашивание (например, к раствору Fe^{3+} добавляют азотную кислоту и тиоцианат аммония). В другой такой же цилиндр берут раствор, содержащий те же реактивы, но не содержащий определяемого иона (т. е. Fe^{3+}), титруют его из бюретки стандартным раствором Fe^{3+} до тех пор, пока интенсивность окраски в обоих цилиндрах станет одинаковой. В конце определения объемы растворов в цилиндрах уравнивают добавлением воды. По затраченному объему стандартного раствора и его титру вычисляют



концентрацию определяемого иона в исследуемом растворе. Общий вид установки для колориметрического титрования показан на рисунке



Установка для колориметрического титрования:

1 – пластинка бесцветного стекла; 2 – подставка; 3 – белый экран

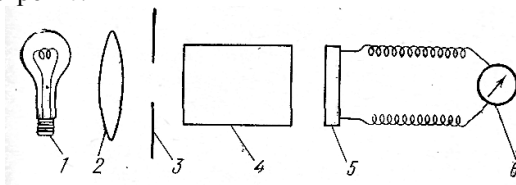
Метод неприменим, когда окрашивание раствора реактивом происходит медленно или требует специальной обработки (кипячения, фильтрования и т. п.).

5. Фотоколориметрические методы

Фотоколориметрические методы оценки интенсивности окраски растворов основаны на использовании фотоэлемента. В последнем слой полупроводника (например, селена, сульфида серебра или другого вещества) нанесен на металлическую пластинку. Световой поток, попадая в фотоэлемент, возбуждает электрический ток, сила которого определенным образом зависит от интенсивности освещения. Непосредственное наблюдение окраски заменяется показаниями гальванометра.

Существуют фотоэлектроколориметры двух типов: прямого действия (с одним оптическим плечом) и дифференциальные (с двумя оптическими плечами, называемые иначе колориметрами с оптической или электрической компенсацией). Первые имеют один фотоэлемент, вторые – два.

На рисунке показана принципиальная схема фотоколориметра с одним фотоэлементом. От электрической лампы 1 свет проходит последовательно через конденсатор 2, регулируемую диафрагму 3 (иногда, светофильтр), кювету с окрашенным раствором 4 и попадает на фотоэлемент 5. Силу возникающего в нем тока измеряют гальванометром 6.



Электрофотоколориметр прямого действия:

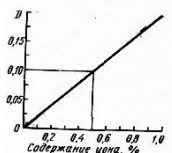
1 – источник света; 2 – конденсор; 3 – регулирующая диафрагма;
4 – кювета с окрашенным раствором; 5 – фотоэлемент; 6 – гальванометр



Одноплечие фотоколориметры нормально работают только при постоянной интенсивности света. Но даже небольшие колебания тока в цепи резко изменяют силу света у лампы накаливания. Поэтому одноплечие фотоколориметры требуют отдельного источника тока. Часто для питания их лампы применяют стабилизатор тока.

По показанию стрелки гальванометра находят оптическую плотность (абсорбционность) испытуемого раствора ($D_{\text{исп}}$). Кроме того, определяют оптическую плотность стандартного раствора ($D_{\text{СТ}}$). Концентрацию испытуемого раствора вычисляют по формуле $C_{\text{исп}} = C_{\text{исп}} D_{\text{исп}} / D_{\text{СТ}}$.

Иногда вместо этого находят оптические плотности целой серии стандартных растворов с постоянно увеличивающимися концентрациями определяемого иона. По найденным величинам строят калибровочный график, который и служит для графического нахождения концентрации иона в испытуемом растворе.

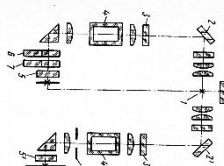


Калибровочный график

Двуплечие фотоколориметры особенно хороши при массовых определениях какого-нибудь элемента. Отсчеты их вполне объективны и не зависят от индивидуальных особенностей аналитика. Тем не менее, они тоже не лишены недостатков. Например, им присуще явление «утомления»: чувствительность фотоэлементов зависит от спектральной характеристики света и т. п.

Необходимость применения светофильтров при колориметрировании обусловлена следующими причинами. Известно, что свет, проходящий через окрашенный раствор, не является монохроматическим, т. е. не представляет собой света определенной длины волны. Он состоит из лучей более или менее широкой области спектра. Окрашенный раствор поглощает не все лучи спектра в одинаковой степени. Часть лучей света поглощается раствором сильно, а другая часть - почти совсем не поглощается. Иначе говоря, окрашенные соединения избирательно поглощают видимые лучи и в видимом спектре этих соединений наблюдаются полосы поглощения.

Учитывая сложность состава проходящего света, при колориметрировании стараются выделить из сложного излучения узкую спектральную область. Достигается это при помощи монохроматических светофильтров, которые представляют собой прозрачные пластинки, окрашенные в различные цвета. Светофильтры пропускают из сложного излучения лишь ту часть спектра, которая поглощается окрашенным раствором, но задерживают остальную часть его.



Оптическая схема дифференциальных фотоэлектроколориметров типа ФЭК-М и ФЭК-Н-57:

1 – источник света; 2 и 2' – зеркала; 3 и 3' – светофильтры; 4 и 4' – щели с растворами; 5 и 5' – фотоэлементы; 6 и 7 – нейтральные клинья; 8 – щелевая диафрагма

В действительности это не обеспечивает полной монохроматичности полученного светового потока. Однако при помощи светофильтров удастся выделить ту спектральную область, в которой расположен максимум поглощения в спектре исследуемого вещества. **Правильный подбор светофильтров** имеет большое значение для результатов колориметрического определения. Светофильтр должен иметь окраску, дополнительную к окраске анализируемого раствора. Ориентировочно светофильтры подбирают по следующей схеме:

Окраска раствора Окраска светофильтра Окраска раствора Окраска светофильтра

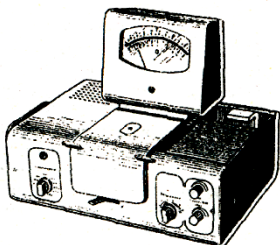
Синяя	Желто-зеленая	Желто-зеленая	Фиолетовая
То же	Желтая	Желтая	Синяя
Зелено-синяя	Оранжевая	Оранжевая	Зелено-синяя
Сине-зеленая	Красная	Красная	Сине-зеленая
Зеленая	Пурпурная	Пурпурная	Зеленая

Более точно светофильтр, пригодный для того или иного случая колориметрирования, подбирают опытным путем. В результате применения светофильтров увеличивается точность измерений оптической плотности растворов. Светофильтры применяют не только при работе с электрофотоколориметрами (ФЭК-М и др.), но и при визуальных методах колориметрирования. Сравнивая окраски растворов через светофильтр, получают более точные отсчеты. Современные визуальные колориметры обычно снабжены набором светофильтров. Например, набор светофильтров имеет визуальный концентрационный колориметр КОЛ-1М.

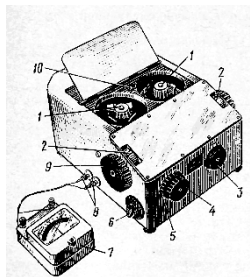
Минимальная концентрация, которую можно определить с помощью фотометрических методов, зависит от особенностей реакции образования окрашенных соединений, характеристик применяемых приборов и других факторов. Например, при навеске анализируемой пробы в 1 г обычный спектрофотометрический анализ позволяет определять минимальную массовую долю следов элементов на уровне $5 \cdot 10^{-5} \%$, а фотоколориметрический – на уровне $1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4} \%$. Обычная погрешность фотометрических методов составляет примерно 1-2 %.



В экологических и агрохимических исследованиях с помощью фотометрических методов *определяют аммиак, железо и нитриты в воде, оценивают качество питьевой воды.*



Общий вид прибора КФК-2



Фотоэлектрический колориметр ФЭК-М:

1 – держатель кювет; 2 – индексы барабанов; 3 – рукоятка светофильтров; 4 – фотометрический клин точной настройки; 5 – фотометрический клин грубой настройки; 6 – рукоятка переключателя чувствительности 7 – гальванометр; 8 – гнезда для включения гальванометра; 9 – измерительный барабан; 10 – рукоятка шторы, перекрывающей световые пучки



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: Учеб. пособие/ Е. В. Барковский. – Мн.: Высш. шк., 2004. – 351 с.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб. пос./ Е. В. Барковский, С. В. Ткачев и др. – М.: Высш. шк., 1997. –126 с.
4. Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1983.
5. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.–М.:ООО «Издательство Астрель»,2004.–383с
6. Грандберг, И.И. Органическая химия: Учеб. для студ. вузов обучающихся на агрономических специальностях/ И. И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2004. –672 с.
7. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смаригин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
8. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
9. Химия. Курс лекций: учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная [и др.]. – Горки : БГСХА, 2024. – 383 с.
10. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева, Т. В. Булак.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
11. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
12. Химия: учебно-методический комплекс: Учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная, И.В. Ковалева и др. – Горки: БГСХА, 2011. – 452 с. ISBN 978-985-467-359-2
13. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия: Учебник для вузов/ Р. А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988.
14. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
15. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.
16. Щербина, А.Э. Органическая химия. Задачи и упражнения: Учеб. пособие / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич, И.В. Сенько. – Минск : Новое знание, 2007. – 304 с.

Дополнительная

1. Белясова, Н.А. Биохимия и молекулярная биология: Учеб. пособие/ Н.А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
2. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Высш. шк., 2003. – 96 с.
3. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 354 с.
4. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб. пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
5. Практикум по общей и биоорганической химии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
6. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
7. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.

Справочники:

1. Краткий химический справочник. – М.: Химия, 1977.
2. Кольман, Я. Наглядная биохимия: Пер. с нем/ Я.Кольман, К.Г. Рем. – М.: Мир, 2000. – 469 с.
3. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008, – 480 с.



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Составители

Поддубная Ольга Владимировна

Ковалева Ирина Владимировна