

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

А.А. Галеев, О.А. Софинская, А.Р. Галиева

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА: ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
**учебно-методическое пособие**

Казань  
2019

**УДК 372.8:55**  
**ББК 24.46**  
**Г15**

Рекомендовано к изданию  
Учебно-методическим центром ИГиНГТ КФУ  
(протокол № 7 от 19 марта 2019 г.)

**Рецензент:**

доктор геолого-минералогических наук, профессор Бахтин А.И.

**Галеев А. А., Софинская О. А., Галиева А. Р.**

Г15 Инструментальные методы анализа: лабораторный практикум: учебно-методическое пособие / А.А. Галеев, О.А. Софинская, А.Р. Галиева. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2019. – 36 с.

**ISBN**

Пособие составлено в соответствии с требованиями ФГОС ВПО по подготовке бакалавров по направлению «Геология». Изложенный материал является продолжением курса «Аналитическая химия». В руководстве дается краткое изложение теоретических основ современных физических и физико-химических методов анализа состава горных пород и подземных вод, описание устройства аналитических приборов и методик анализа, приведены примеры обработки экспериментальных данных и представлены вопросы для самоконтроля. Лабораторные работы расположены в порядке усложнения техники выполнения.

© Галеев А.А., 2019

© Издательство Казанского университета, 2019

## Оглавление

I. МЕТОДЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ .....	4
I.1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ АНАЛИЗА ГРУНТА	4
I.2. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ АНАЛИЗА ВОДЫ	4
I.3. ВЫДЕЛЕНИЕ ФАЗЫ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ АНАЛИЗА	5
I.4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1. ПРОБОПОДГОТОВКА ВЫТЯЖКИ УГЛЕВОДОРОДОВ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ ИЗ ПОРОДЫ	7
I.5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	8
II. ВИБРАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ.....	9
II.1. ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ВИБРАЦИОННОГО ПЛОТНОМЕРА DA-130	9
II.2. УСТРОЙСТВО ПОРТАТИВНОГО ПЛОТНОМЕРА DA-130	10
II.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2. ИЗМЕРЕНИЕ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ ПОРТАТИВНОГО ПЛОТНОМЕРА DA-130	10
II.4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ .....	11
III. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	12
III.1. КОНДУКТОМЕТРИЯ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ	12
III.2. ОБЩАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВОД. СУЩЕСТВУЮЩИЕ СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ .....	13
III.3. УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП РАБОТЫ КОНДУКТОМЕТРА «ЭКСПЕРТ-002» .....	15
III.4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3. ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТИ РАСТВОРА С ПОМОЩЬЮ КОНДУКТОМЕТРА «ЭКСПЕРТ-002» .....	16
III.5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	17
IV. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	18
IV.1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ .....	18
IV.2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ИЗМЕРЕНИЯ .....	19
IV.4. УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП РАБОТЫ СПЕКТРОФОТОМЕТРА	22
IV.4.1. СОСТАВНЫЕ ЧАСТИ .....	22
IV.4.2..... ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ	22
IV.4.3. ФОРМУЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ РАСЧЕТАХ И ОБРАБОТКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	23
IV.4.4. ОПИСАНИЕ КНОПОК И РЕЖИМОВ ИНДИКАЦИИ СПЕКТРОФОТОМЕТРА.....	23
IV.4.5. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ.....	24
IV.4.6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4. ИЗМЕРЕНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ОКРАШЕННЫХ РАСТВОРОВ	26
IV.4.8. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА И ХРОМА В РАСТВОРАХ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ НА СПЕКТРОФОТОМЕТРЕ .....	28
IV.5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	30
V. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА....	31
V.1. ОПЕРАЦИИ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	31
V.2. РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ	32
V.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ГРУНТА МЕТОДОМ СУХОГО СЖИГАНИЯ	33
V.4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ .....	35
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕМЕНТА В РАСТВОРЕ.	36

<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 2. ТАБЛИЧНОЕ И ГРАФИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ. ....</b>	<b>37</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 3. ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА.....</b>	<b>39</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>40</b>

## I. МЕТОДЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ

Методы этой группы включают выделение, очистку и предварительное разделение сложных веществ на составляющие компоненты. Общие требования к отбору, транспортированию и хранению проб грунтов и воды для анализа определяются согласно ГОСТ 17.4.3.01-83, ГОСТ 17.4.4.02-84, ГОСТ 31861-2012, Вода. Общие требования к отбору проб.

### I.1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ АНАЛИЗА ГРУНТА

Подготовка к анализу производится следующим образом. Для определения химических веществ пробу рассыпают на бумаге или кальке, высушивают до воздушно сухого состояния в проветриваемом помещении и разминают пестиком крупные комки. Затем выбирают включения - корни растений, насекомых, камни, стекло, уголь, кости животных, а также новообразования - друзы гипса, известковые журавчики и др. Грунт растирают в ступке пестиком и просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм. Отобранные новообразования анализируют отдельно. Для определения валового содержания минеральных компонентов из просеянной пробы отбирают представительную пробу массой не более 20 г и растирают ее в ступке. Необходимое количество грунта для анализа отбирают квартованием. Состав отобранной средней пробы должен приближаться к среднему химическому составу большого количества исследуемого материала.

Хранение проб грунта допускается в воздушно сухом состоянии, сроки хранения зависят от целей анализа.

### I.2. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ АНАЛИЗА ВОДЫ

Для отбора и хранения проб используют посуду из стекла, полиэтилена, тефлона (табл.1). Для определения ультрамикрореконцентраций элементов идеальным материалом для отбора и особенно для хранения проб является новый полимер политетрафторалкокси-этилен (PFA). Его главные преимущества по сравнению с тефлоном, применяющимся в аналитической химии микроэлементов, - высокая гидрофобность и практически полное отсутствие внутренних пор, а значит и отсутствие эффекта "памяти".

Отобранная проба природной воды представляет собой двухфазную систему, состоящую из раствора и взвешенного вещества. Чтобы избежать потерь микроэлементов за счет биохимических процессов и сорбции на стенках сосуда пробу после фильтрования консервируют, в отдельных случаях даже нефилтрованные образцы, если это согласуется с задачей исследования. Для консервирования металлов, как правило, применяют подкисление образца азотной кислотой до  $pH < 2$ . Пробы питьевой воды консервируют лишь в том случае, если невозможно провести анализ в день отбора. В ряде случаев биохимические процессы в пробах воды могут быть замедлены охлаждением и хранением при 3 – 4°C.

Таблица 1. Основные рекомендуемые методы консервации и хранения отобранных проб по ГОСТ 31861-2012.( Вода. Общие требования к отбору проб.)

Наименование показателя	Материал, из которого изготовлена емкость для отобранных проб	Метод хранения и консервации	Максимально рекомендуемый срок хранения
Водородный показатель	Полимерный материал или стекло	-	- (на месте отбора)

Взвешенные и оседающие вещества	Полимерный материал или стекло	-	24 ч
Аммиак и ионы аммония (суммарно)	Полимерный материал или стекло	Подкисление серной кислотой до pH менее 2, охлаждение до 2 °С - 5 °С	24 ч
Бензол	Стекло	Хранение при температуре 2 °С - 5°С. При наличии активного хлора добавление 20 мг тиосульфата натрия на 1 дм пробы	3 сут
Железо (суммарно)	Полимерный материал или боросиликатное стекло	Подкисление до pH менее 2	1 мес
Уран (суммарно)	Полимерный материал	Подкисление до pH менее 2	1 мес

### 1.3. ВЫДЕЛЕНИЕ ФАЗЫ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ АНАЛИЗА

В процессе анализа грунтов и природных вод зачастую необходимо перевести вещество из твердой фазы в жидкую, либо вывести из суспензии в твердую фазу.

**Диспергирование** является операцией, предваряющей прочие манипуляции с грунтами. Оно способствует расклеиванию агрегированных частиц грунта и выходу в раствор компонентов порового раствора. Диспергирование включает в себя как сухое измельчение (в ступке или воздушном потоке), так и обработку пасты или суспензии. Пасту растирают пестиком с резиновым наконечником, если требуется бережная обработка. Иногда для растворения клейких компонентов (например, в случае высокого содержания органоминеральной компоненты) добавляют дополнительные реагенты, не изменяющие анализируемые характеристики (например, пирофосфат натрия, если не предполагается анализ на содержание металлов и фосфатов). Суспензию диспергируют ультразвуком.

**Экстракция.** Экстракцией называют приготовление вытяжки вещества из твердого носителя (грунта) с помощью растворителя (экстрагента). Растворитель подбирают таким образом, чтобы обеспечить наиболее полный и воспроизводимый переход молекул анализируемого вещества из сорбированного состояния на грунте в растворенное. Относительное количество вещества, переходящее из сорбированного состояния в экстракт называют полнотой экстракции. Полноту экстракции для каждой пары сорбент - растворитель устанавливают предварительно по серии эталонных разведений. Самым эффективным и распространенным экстрагентом для большинства веществ является вода. Используются так же растворы кислот, щелочей, солей, а для экстракции гидрофобных веществ – органические растворители (тетрахлорметан, хлороформ, гексан, толуол и др.). Время экстракции подбирают так, чтобы была достигнута максимально возможная ее полнота, но при этом не изменялся химический состав пробы. Таким образом, время экстракции обычно не превышает 24 часов. Экстракцию проводят с использованием либо магнитной мешалки, либо встряхивателя, не допуская разбрызгивания и испарения пробы.

**Отстаивание** предполагает разделение грубодисперсной системы (суспензии, эмульсии) на составляющие её фазы под действием силы тяжести. В процессе отстаивания частицы дисперсной фазы выпадают из жидкой дисперсионной среды в осадок или всплывают к поверхности. Отстаивание используют для выделения диспергированного вещества или очистки жидкости от механических примесей. Эффективность отстаивания возрастает с увеличением разницы в плотностях разделяемых фаз и крупности частиц дисперсной фазы. При отстаивании в системе не должно быть интенсивного перемешивания, сильных конвекционных потоков, а также явных признаков структурообразования, препятствующих седиментации. Накопление осадка/ супернатанта при отстаивании обусловлено *скоростью оседания/* всплывания частиц. В простейшем случае свободного движения сферических частиц она определяется законом Стокса:

$$V = \frac{2(\rho_{тв} - \rho_{ж})r^2 \bar{g}}{9\eta} \quad (1.1)$$

где  $\rho_{тв}$  – плотность частиц диспергированного вещества,  $r$  – радиус оседающих частиц,  $\rho_{ж}$  – плотность жидкости, в которой происходит осаждение,  $\eta$  – вязкость жидкости,  $\bar{g}$  – ускорение свободного падения.

В полидисперсных суспензиях сначала в осадок выпадают крупные частицы, а мелкие образуют медленно оседающую "муть". Разница в скорости оседания частиц, различающихся по размеру и плотности, лежит в основе разделения измельчённых пород на фракции путём гидравлической классификации или отмучивания. В концентрированных суспензиях наблюдается не свободное, а солидарное, или коллективное, оседание, при котором быстро оседающие крупные частицы увлекают за собой мелкие, осветляя верхние слои жидкости. При наличии в системе коллоидно-дисперсной фракции (как в глинах) отстаивание обычно сопровождается укрупнением частиц в результате коагуляции или флокуляции.

**Центрифугирование** — метод разделения смесей, состоящих из компонентов с разной плотностью, массой и размерами частиц, аналогичный отстаиванию с повышенным ускорением. Процесс разделения смеси при центрифугировании закону Стокса подчиняется не строго, из-за увеличенных чисел Рейнольдса. Центрифугирование эффективнее отстаивания — метода менее чистого и значительно более длительного. Частоту вращения ротора центрифуги и время процесса подбирают в зависимости от разности между плотностями разделяемых компонентов. Для выделения частиц грунта из водной суспензии или углеводов от воды достаточно невысоких оборотов и времени до получаса. Для разделения близких по плотностям жидкостей используют ультрацентрифуги на 20-50 тысяч оборотов в минуту.

**Фильтрование.** Обычно суспензии грунтов и природных вод отфильтровывают через беззольные бумажные фильтры. По плотности бумаги различают 3 сорта бумажных фильтров: 1) черная или красная лента – наименее плотные; 2) белая лента – средней плотности; 3) синяя лента – наиболее плотные. Фильтрование проводят следующим образом. Сначала на бумажный фильтр по палочке выливают из стакана маточный раствор. Оставшийся в стакане осадок взмучивают, добавляя небольшие порции дистиллированной воды или промывной жидкости. Эту операцию повторяют 2-3 раза. Затем осадок переносят на фильтр. Для этого его смешивают с небольшим количеством дистиллированной воды или промывной жидкости. Образующуюся суспензию переливают по стеклянной палочке на фильтр. Для удаления частиц осадка, приставших к стенкам стакана, их протирают стеклянной палочкой с чистым каучуковым наконечником

или маленькими кусочками беззольного фильтра. Эти кусочки потом бросают в фильтр с осадком. В стакане и на стеклянной палочке не должно быть частиц осадка.

После перенесения всего осадка на фильтр приступают к его **промыванию на фильтре**. Для этого струю жидкости из промывалки направляют в воронку. Когда фильтр заполняется наполовину, жидкости дают стечь полностью с фильтра. Эту операцию повторяют несколько раз. При этом струю из промывалки направляют по краям фильтра сверху вниз по спирали, пока осадок не будет собран в глубине фильтра.

**Высаливание** - это выделение в осадок диспергированного вещества, вызываемое добавкой к раствору больших количеств нейтральных солей. Этот метод используют для фракционирования некоторых органических веществ, особенно - высокомолекулярных, например, гуминовых кислот или белков. В явлениях высаливания, по Дебаю, основное значение имеет вытеснение молекул растворенных веществ из электрического поля ионов, которые сильно связываются с дипольными молекулами растворителя. Ионы, способствующие высаливанию ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Li}^+$ ), усиливают упорядоченность расположения молекул воды, а ионы, препятствующие высаливанию ( $\text{J}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{K}^+$ ), усиливают степень дезориентации молекул воды. Эти же эффекты проявляются во влиянии ионов на набухание, поверхностное натяжение, повышение растворимости.

#### **I.4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1. ПРОБОПОДГОТОВКА ВЫТЯЖКИ УГЛЕВОДОРОДОВ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ ИЗ ПОРОДЫ**

**Цель работы:** освоить способы выделения из грунта жидкого компонента для анализа.

*Внимание! Четыреххлористый углерод является отравляющим веществом не только при попадании внутрь, но и на кожу, и через органы дыхания! Емкости с четыреххлористым углеродом всегда должны быть плотно закрыты!*

##### **Реактивы и оборудование:**

- ультразвуковой диспергатор лабораторный
- встряхиватель лабораторный
- -центрифуга лабораторная, 100 – 3500 об/мин
- грунт, содержащий углеводороды
- углерод четыреххлористый
- стаканы 200 мл
- колбы с пробками на шлифе 200 мл
- пробирки с пробками на шлифе

##### **Ход работы:**

1. Навеску грунта 10 г (20 г – для песчаного) взвешивают на аналитических весах и помещают в стакан на 200 мл.
2. В стакан доливают 100 мл воды и помещают в него ультразвуковой диспергатор на 5 минут.
3. Суспензию из стакана переносят в колбу на 200 мл с притертой пробкой и приливают 10 мл  $\text{CCl}_4$ .
4. Колбу закрывают и ставят на встряхиватель на 1 час.



5. Содержимое колбы переносят в центрифужные пробирки, размещают на центрифуге, следя за попарной уравновешенностью и проводят центрифугирование с частотой 2000 об/мин в течение 10 минут.
6. После остановки ротора из пробирок в чистые стеклянные пробирки с притертыми пробками отбирают пипеткой супернатант, отделенный от воды. Закрывают пробирки с супернатантом.
7. Прозрачность полученного раствора оценивается преподавателем.

## **1.5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Какие существуют способы разделения смесей для химического анализа? В каких случаях они применяются?
2. Какие основные требования надо соблюдать при пробоподготовке грунтов?
3. Какие основные требования надо соблюдать при пробоподготовке воды?
4. Сравните трудоемкость и длительность процесса пробоподготовки в проведенной работе при центрифугировании и альтернативном отстаивании с последующим фильтрованием.

## II. ВИБРАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ

Плотность пластовых вод входит во многие формулы при гидрогеологических расчетах. Особенно большое значение плотность имеет при расчетах приведенного давления и установлении гидродинамической составляющей перепада напоров.

Под плотностью воды понимается отношение ее массы  $m$  к объему  $V$ , занимаемому ею при данной температуре. За единицу плотности принята плотность дистиллированной воды при 4 °С.

Плотность воды мало зависит от количества растворенного газа, она определяется в основном минерализацией воды, давлением и температурой. Причём с увеличением минерализации и давления плотность воды возрастает.

С повышением температуры плотность всех жидкостей, как правило, уменьшается. Вода в этом отношении ведет себя аномально: при температурах выше 4 °С плотность ее с повышением температуры уменьшается, а в интервале температур 0 ÷ 4 °С увеличивается.

Для измерения массы жидкости применяют либо непосредственное взвешивание жидкости, занимающей заранее известный объем, либо измерение другой физической величины, имеющей известную функциональную связь с массой жидкости. Традиционно для определения плотности жидкостей использовались ареометры (поплавковый принцип, основанный на законе Архимеда) и пикнометры (принцип взвешивания фиксированного объема).

Однако применение ареометров связано с целым рядом трудностей: большой объем образца для измерения, длительное и трудоемкое термостатирование, неточность отсчета по шкале и т.д.

Пикнометры обеспечивают более высокую точность, но требуют очень трудоемкой калибровки и аккуратности в выполнении анализа. Все эти недостатки удается преодолеть при использовании цифровых плотномеров.

### II.1. ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ВИБРАЦИОННОГО ПЛОТНОМЕРА DA-130

Вибрационный плотномер - прибор, предназначенный для преобразования значения плотности контролируемой среды в аналоговый или цифровой электрический сигнал.

Принцип действия вибрационного плотномера DA-130 основан на измерении частоты колебаний U-образной измерительной трубки, вызываемых электромагнитным генератором. Под воздействием возбуждающего поля пустая измерительная трубка колеблется с собственной частотой  $\omega_0$ , а при заполнении трубки фиксированного объема исследуемым веществом частота колебаний  $\omega$  изменяется в зависимости от массы (плотности) исследуемого вещества. Подобно маятнику, чем больше плотность образца, а значит и его масса, заключенная в трубке, тем ниже частота колебаний. В соответствии с теорией связь между частотами  $\omega$  и  $\omega_0$  дается соотношением:

$$\omega = \omega_0 \sqrt{\frac{m_0}{m_0 + \rho_{\text{ж}} V_0}}, \quad (2.1)$$

где  $m_0$  и  $V_0$  - масса и внутренний объем пустой трубки,  $a$  – константа прибора. Для пересчета частоты колебаний в цифровое значение плотности  $\rho_{\text{ж}}$  используются данные предварительной калибровки. Поскольку плотность сильно зависит от температуры, для исключения этого влияния на результат измерительная трубка термостатируется. Поддержание температуры осуществляется электронным термостатом, встроенным в прибор. Стандартная температура измерения плотности жидкостей составляет 20 °С.

## II.2. УСТРОЙСТВО ПОРТАТИВНОГО ПЛОТНОМЕРА DA-130

*Портативный плотномер DA-130* - компактный надежный прибор для полевых измерений. Имеет независимое питание от батарей 2xAAA. Позволяет определять абсолютную плотность жидкостей, удельный вес, а также концентрацию, которая является функцией плотности (например, содержание сахара, спирта, серной кислоты и т.д.).

*Рисунок 1. Общий вид портативного плотномера DA-130*



DA-130

Забор пробы осуществляется нажатием на кнопку дозатора одной рукой.

Измерительная ячейка имеет температурный датчик. Результаты измерения плотности могут пересчитываться на нужную температуру. Память прибора рассчитана на хранение 1100 результатов измерения.

Диапазон измерения плотности: 0,001 - 2,000 г/см<sup>3</sup>

Погрешность измерений:  $\pm 0,001$  г/см<sup>3</sup>

Рабочий диапазон температур: 0 - 40 °С.

На дисплее также отображаются уровень зарядки батарей, стабильность осцилляции ячейки, меню управления данными.

## II.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2. ИЗМЕРЕНИЕ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ ПОРТАТИВНОГО ПЛОТНОМЕРА DA-130

**Цель работы:** Приобретение навыков практической работы на плотномере и оформления результатов измерений. Работа включает следующие этапы самостоятельной работы студентов:

- подготовка прибора;
- построение кривых зависимости температуры и плотности;
- определение плотности любого раствора.

### **Реактивы и оборудование:**

- Портативный плотномер DA-130
- Раствор KCl 0,1 М
- Мерные колбы
- Электрическая плитка
- Холодильная камера

### **Ход работы:**

1. Для проведения анализа приготовить стандартные растворы KCl молярных концентраций соответственно  $0,005\text{ M}$ ;  $0,015\text{ M}$  и  $0,05\text{ M}$ .
2. Один раствор заранее разлить в 3 мерные колбы, одну из которых поместить в холодильную камеру, 2-ую – согреть на лабораторной электрической плитке. При помощи плотномера определить плотности всех стандартных растворов.
3. Результаты определений внести в таблицу.
4. Построить калибровочный график зависимости плотности раствора KCl от ее температуры.

### **II.4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. От каких физических и химических параметров зависит плотность подземных вод?
2. На каком физическом явлении основана работа плотномера?
3. Какое значение плотность пластовой воды имеет в гидрогеологии?
4. Каков вид зависимости плотности растворов KCl от температуры?

### III. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

#### III.1. КОНДУКТОМЕТРИЯ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Способность проводить электрический ток является одним из важнейших физико-химических свойств водных растворов электролитов. Электропроводность растворов зависит от концентрации и природы присутствующих заряженных частиц (простых и сложных ионов, коллоидных частиц). Поэтому измерение электропроводности может быть использовано для количественного определения химического состава раствора.

**Кондуктометрический метод анализа** – это метод, основанный на определении содержания вещества в пробе по величине ее удельной электрической проводимости.

Среди кондуктометрических методов различают *прямую кондуктометрию* и *кондуктометрическое титрование*.

**Прямой кондуктометрический метод анализа** основан на зависимости удельной электрической проводимости раствора вещества от его концентрации. Поскольку удельная электрическая проводимость разбавленных растворов пропорциональна концентрации электролита, можно, измеряя электропроводность, определить концентрацию. Практическое применение этого метода ограничено тем, что электропроводность раствора определяется суммарной концентрацией всех ионов, находящихся в растворе. Суть прямой кондуктометрии заключается в том, что, используя стандартные растворы электролита, строят градуировочный график зависимости электропроводности от концентрации электролита. Затем определяют электропроводность анализируемого раствора и по графику находят его концентрацию. Несмотря на высокую точность и простоту проведения определений, прямой кондуктометрический метод анализа не нашел широкого применения в практике аналитических лабораторий. Это связано с тем, что метод не является селективным, так как измеряемая электропроводность является суммой электропроводностей всех ионов, присутствующих в растворе. Поэтому даже малейшие примеси значительно изменяют значение электропроводности и искажают результаты анализа. Однако этот метод используют для целей автоматизации контроля в различных непрерывных химических производствах, кроме того, кондуктометрия дает высокие результаты при анализе бинарных систем.

Удельная электрическая проводимость (удельная электропроводность) – количественная характеристика способности водных растворов проводить электрический ток. Чтобы проводить электрический ток раствор должен содержать подвижные заряженные частицы или ионы, которые, как правило, представляют собой продукты электролитической диссоциации молекул.

	Электролиты
соль	$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$
кислота	$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$
основание	$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$
вода	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$

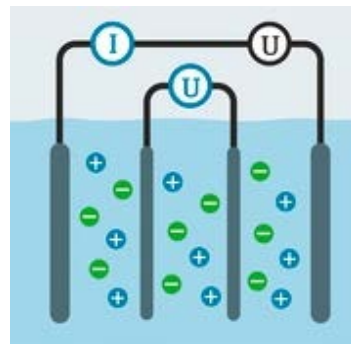


Рисунок 2. Электрохимическая ячейка

Соли (например, хлорид натрия и сульфат магния), кислоты (например, соляная кислота и уксусная кислота) и основания (например, гидроксид натрия и аммиак) – все

являются электролитами. Хотя чистая вода без примесей не является электролитом, она обладает небольшой электропроводимостью, благодаря наличию ионов водорода и гидроксида, продуктов диссоциации молекул воды.

**Электрическая проводимость природных вод** зависит в основном от концентрации растворенных минеральных солей и температуры. Минеральную часть воды составляют ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ . Этими ионами и обуславливается электропроводимость природных вод. Присутствие других ионов, например,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , не сильно влияет на электропроводимость, если эти ионы не содержатся в воде в значительных количествах (например, ниже выпусков производственных или хозяйственно-бытовых сточных вод). По значениям электропроводимости невозможно отличить один электролит или ион от другого, но можно приближенно судить о минерализации воды в целом.

*Удельная электропроводность* – величина, обратная удельному сопротивлению, обозначается символом  $\kappa$  (каппа):

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \quad (3.1)$$

измеряется в сименсах на метр (в системе СИ) –  $[\text{См} \cdot \text{м}^{-1}]$ , или  $[\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}]$ :

$$\begin{aligned} 1 \text{ См/м} &= 1 \cdot \text{Ом} \cdot \text{м}. \\ 1 \text{ мкСм/см} &= 1 \cdot \text{МОм}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}. \end{aligned}$$

Электропроводность растворов и обратное ей электросопротивление характеризуют минерализацию растворов, но только – наличие ионов. При измерении электропроводимости не могут быть учтены неионогенные органические вещества, нейтральные взвешенные примеси, помехи, искажающие результаты, газы и др. Невозможно расчетным путем точно найти соответствие между значениями удельной электропроводимости и сухим остатком или даже суммой всех отдельно определенных веществ раствора, так как в природной воде разные ионы имеют разную удельную электропроводимость, которая одновременно зависит от минерализации раствора и его температуры. Чтобы установить такую зависимость, необходимо несколько раз в году экспериментально устанавливать соотношение между этими величинами для каждого конкретного объекта.

Минерализация природных вод, определяющая их удельную электропроводность, изменяется в широких пределах. Для чистых растворов хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ) в дистилляте приблизительное соотношение:

$$1 \text{ мкСм/см} \approx 0,5 \text{ мг NaCl/л.}$$

Это же соотношение (приближенно) с учетом приведенных оговорок может быть принято для большей части природных вод с минерализацией до 500 мг/л (все соли пересчитываются на  $\text{NaCl}$ ). При минерализации природной воды 0,8–1,5 г/л можно принять:

$$1 \text{ мкСм/см} \approx 0,65 \text{ мг солей/л,}$$

а при минерализации – 3–5 г/л:

$$1 \text{ мкСм/см} \approx 0,8 \text{ мг солей/л.}$$

## **III.2. ОБЩАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВОД. СУЩЕСТВУЮЩИЕ СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ**

Общую минерализацию подземных вод составляет сумма всех растворенных в них веществ, за исключением газов. Она обычно выражается в  $\text{г/дм}^3$  или  $\text{мг/дм}^3$ .

Формирование химического состава и общей минерализации подземных вод связано с процессами установления термодинамического равновесия с окружающими породами, атмосферой, биосферой и техносферой, а также с процессами смешения природных вод разного происхождения.

Таблица 2. Классификация подземных вод по величине общей минерализации (С.Л. Шварцев)

Класс вод	Подкласс вод	Общая минерализация, г/дм <sup>3</sup>
Пресные	Ультрапресные	< 0,2
	Умеренно пресные	0,2 – 0,5
	Собственно пресные	0,5 - 1
Солоноватые	Слабосоленые	1 - 3
	Умеренно солоноватые	3 - 10
Соленые	Слабосоленые	10 - 30
	Сильносоленые	30 - 50
Рассолы	Слабые	50 - 100
	Крепкие	100 - 320
	Сверхкрепкие	320 - 500
	Предельно насыщенные	> 500

**Существующие способы определения общей минерализации.** Действующий ГОСТ Р 51232-98 отождествляет понятия «сухой остаток» и «общая минерализация». Большое практическое значение общей минерализации воды при различных исследованиях явилось причиной того, что работы многих авторов были направлены на изыскание различных способов определения этого параметра взамен определения сухого остатка (см. раздел V.1), т.к. выпаривание требует много времени [5]. Два таких возможных способа приведены ниже.

Криоскопия. Криоскопия использует снижение точки таяния или замерзания растворов веществ для определения их молекулярной массы или концентрации. Соль, растворенная в жидком растворителе, снижает давление насыщенных паров над раствором, вследствие чего снижается точка таяния или замерзания раствора. Связь между концентрацией раствора и снижением точки таяния или замерзания можно рассчитать по формуле (второй закон Рауля):

$$\Delta T = K \cdot C_m, \quad (3.2)$$

где  $\Delta T$  — снижение точки таяния,  $K$  — криоскопическая постоянная (1,858 °С для чистой воды),  $C_m$  — моляльная концентрация раствора моль/кг. Моляльная концентрация может быть определена по формуле:

$$C_m = \frac{1000}{M_{p.v.}} \cdot \frac{m_1}{m_2}, \quad (3.3)$$

где  $m_1$  — масса растворенного вещества, г;  $M_{p.v.}$  — молярная масса растворенного вещества, г/моль;  $m_2$  — масса растворителя, г.

Использование удельной электропроводности воды для определения ее общей минерализации. Ценным качеством этого метода является, прежде всего, его экспрессность, а также возможность определения минерализации воды в полевых

условиях. Поскольку электропроводность природных вод зависит не только от концентрации различных электролитов и температуры, но и в сильной мере от ионного состава, то установление непосредственной связи между удельной электропроводностью и концентрацией ионов в воде может быть сделано лишь со значительными допущениями и погрешностями.

### III.3. УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП РАБОТЫ КОНДУКТОМЕТРА «ЭКСПЕРТ-002»



Рисунок 3. Общий вид кондуктометра «Эксперт-002»

**Четырехэлектродные датчики.** В приборе ЭКСПЕРТ-002 используется четырехэлектродный принцип измерения электропроводности.

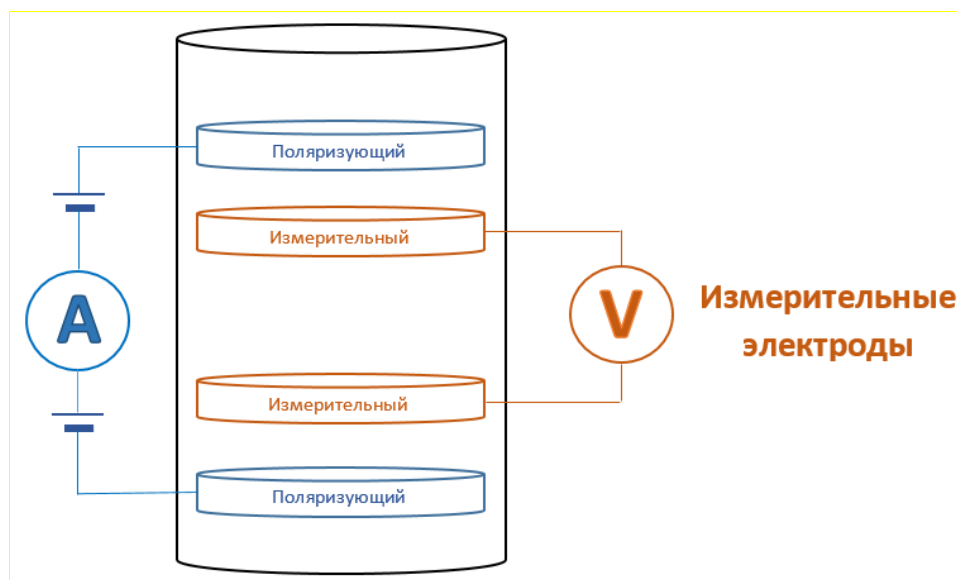


Рисунок 4. Четырехэлектродная измерительная ячейка кондуктометра

В отличие от «классических» датчиков, четырехэлектродные измерительные ячейки (рис.4) обладают некоторыми существенными преимуществами за счет того, что поляризация происходит на одной паре электродов, а измерение сигнала — на другой. Основными особенностями таких датчиков являются:

- широкий диапазон измерения с одной константой ячейки;
- отсутствие поляризации на измерительных электродах;



- более широкие возможности очистки датчика по сравнению с двухэлектродными.

Кроме того, фактически измеряемым параметром является не сопротивление (как в случае двухэлектродных датчиков) а падение напряжения, это обеспечивает большую точность измерения, и, как следствие, возможность применения таких датчиков при определении концентрации щелочей, кислот и различных солей.

**Влияние температуры.** Все датчики работают в широком диапазоне температур. При этом необходимо помнить, что подвижность ионов (и, соответственно, электропроводность) в водных растворах возрастает с увеличением температуры. Электропроводность раствора может быть рассчитана для любой температуры в том случае, если заранее известен температурный коэффициент  $\alpha$  [ $1/^\circ\text{C}$ ], отражающий изменение электропроводности на  $1^\circ\text{C}$ , относительное изменение которого, как правило, не выходит за пределы 1-6 % для растворов.

Такой температурный эффект — *увеличение электропроводности с ростом температуры* — выражен более ярко в случае сверхчистых вод, нежели концентрированных растворов. Помимо концентрации растворенных веществ, электропроводность раствора зависит от природы этих веществ.

**Общие требования к проведению анализа:**

1. Срок хранения пробы до анализа не должен превышать 24 ч.
2. При изменении температуры на  $1^\circ\text{C}$  величина удельной электрической проводимости изменяется (возрастает с ростом температуры) примерно на 2 %. Поэтому для исключения данной погрешности измерение проводят в термостатируемой пробе или с использованием автоматического термокомпенсатора. В противном случае в результаты вносят соответствующие поправки.
3. Измерительную ячейку (датчик) ополаскивают дистиллированной водой, затем дважды анализируемой пробой воды и выполняют измерение удельной электрической проводимости в соответствии с инструкцией по эксплуатации используемого кондуктометра и ячейки. Для каждой пробы проводят не менее двух параллельных измерений.

### **III.4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3. ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТИ РАСТВОРА С ПОМОЩЬЮ КОНДУКТОМЕТРА «ЭКСПЕРТ-002»**

**Целью** работы является закрепление теоретических представлений о связи **электрической проводимости** раствора с его концентрацией, а также приобретение навыков практической работы на кондуктометре и оформления результатов измерений. Работа включает следующие этапы самостоятельной работы студентов:

- подготовка прибора;
- построение кривых зависимости электропроводимости и концентрации;
- определение концентрации любого раствора.

**Реактивы и оборудование:**

- Кондуктометр
- Растворы KCl

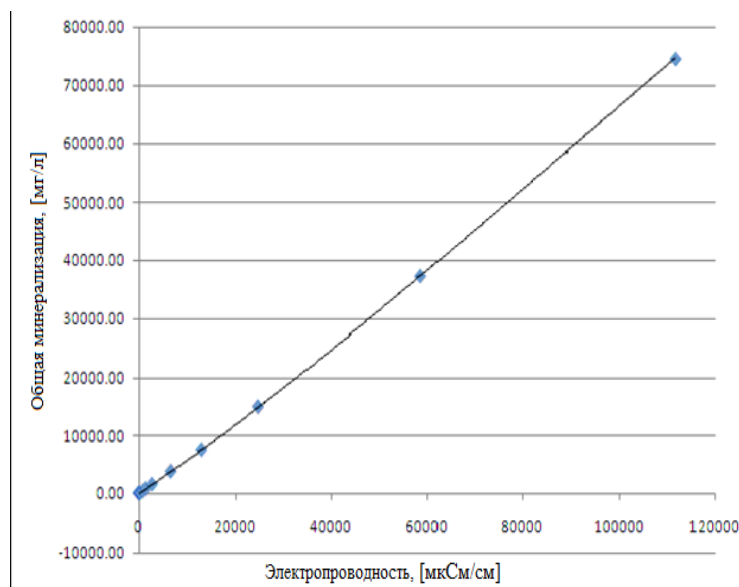
**Ход работы:**

Для проведения анализа были приготовлены стандартные растворы KCl молярных концентраций соответственно 0,005 М; 0,01 М; 0,015 М; 0,02 М и 0,05 М. При помощи кондуктометра (и кондуктометрического электрода) определить удельные электрические проводимости всех стандартных растворов. Результаты определений были внести в таблицу.

Построить калибровочный график зависимости удельной электрической проводимости (ось ординат, См/м) KCl от ее концентрации в растворе (ось абсцисс, моль/л). Определить по построенному калибровочному графику содержание KCl (моль/л) в выданном растворе.

**Пример. Общая минерализация и электропроводность растворов KCl**

Общая минерализация [мг/л], [ppm]	Электропроводность при 25 °С [мкСм/см]
0,00	0,0
7,46	14,9
37,28	73,9
74,55	146,9
372,76	717,5
745,51	1412
1491,02	2765
3727,55	6667
7455,10	12890
14910,20	24800
37275,50	58670
74551,00	111900



**III.5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

На основании проведенных испытаний ответьте на вопросы:

1. Какие вещества относятся к электролитам (сильным или слабым) и неэлектролитам и почему?
2. К какому типу воды можно отнести исследуемую природную воду?
3. Изобразите на рисунке, как снимать показания кондуктометра.
4. К какому типу методов анализа относится данный метод измерения электропроводности и как он называется.

## IV. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### IV.1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ

При прохождении пучка света через стеклянную кювету с раствором происходит ослабление первоначального потока света за счет *отражения* на границах сред (воздух-стекло, стекло-раствор), *рассеяния* на мельчайших взвешенных частицах, присутствующих в растворе, и *поглощения* световой энергии молекулами и молекулярными комплексами в растворе. Потери света, связанные с отражением, рассеянием и поглощением вещества растворителя могут быть учтены при сравнении интенсивностей световых потоков, прошедших через одинаковые кюветы с исследуемым раствором и растворителем (Рис. 5).

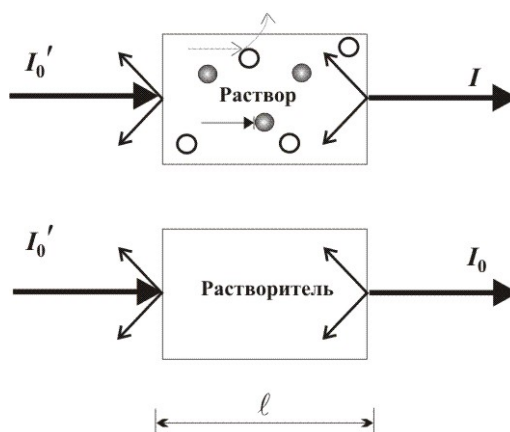


Рисунок 5. Прохождение света через окрашенный раствор и растворитель

В качестве меры ослабления светового потока принимается *коэффициент пропускания*  $T$ :

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (4.1)$$

или *оптическая плотность*,  $D$ :

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = -\lg T \quad (4.2)$$

где  $I$  и  $I_0$  — интенсивности прошедшего и падающего световых потоков, соответственно (рис.5). Уменьшение интенсивности светового потока, прошедшего через раствор описывается законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l c}, \quad (4.3)$$

$$D = \varepsilon l c, \quad (4.4)$$

где  $\varepsilon$  — молярный коэффициент поглощения,  $l$  — толщина светопоглощающего слоя,  $c$  — концентрация раствора. Молярный коэффициент поглощения  $\varepsilon$  равен оптической плотности одномолярного раствора при толщине слоя 1 см, что следует из прямой подстановки значений  $c = 1$  г·моль/л и  $l = 1$  см в уравнение (4.4).

Индивидуальные особенности поглощающих веществ в растворе определяются строением системы энергетических уровней, связанных с электронными, колебательными и вращательными формами движения имеющихся молекулярных комплексов. Распределение по длинам волн (частотам, энергиям квантов) значений оптической

плотности  $D(\lambda)$  или молярного коэффициента поглощения  $\varepsilon(\lambda)$  называется *спектром поглощения*. Измеренный спектр поглощения позволяет выявить число полос поглощения, положение максимумов полос поглощения по шкале длин волн, их относительные и абсолютные интенсивности, изучить и описать форму полос поглощения с целью дальнейшей обработки для идентификации центров. Наибольшей интенсивностью в спектрах поглощения обладают *полосы переноса заряда*. Часто эти полосы связаны с переносом электрона с р-орбитали лиганда на d-орбиталь центрального иона. Указанные переходы, как правило, имеют молярный коэффициент поглощения  $\varepsilon \sim 10^4$  и более. Примерами таких комплексов являются  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Чем больше молярный коэффициент поглощения и меньше ширина полосы, тем ниже предел обнаружения данного соединения и селективность анализа.

В соответствии с *законом аддитивности светопоглощения* оптическая плотность  $D$  раствора, содержащего несколько,  $n$ , окрашенных веществ, есть сумма оптических плотностей индивидуальных веществ:

$$D = D_1 + D_2 + \dots + D_n = \sum D_i = l \cdot \sum \varepsilon_i c_i. \quad (4.5)$$

Оптическая плотность окрашенного раствора представляет собой сумму оптических плотностей стенок кюветы, растворителя и, собственно, окрашивающего вещества. Вклады в светопоглощение стенок кюветы и растворителя автоматически учитываются при сравнении со светопоглощением такой же кюветы заполненной только растворителем (рис. 5). Закон Бугера-Ламберта-Бера (4.3 и 4.4) справедлив для ослабления параллельного пучка монохроматического света (т.е., вместо  $\varepsilon$  в уравнениях следует писать  $\varepsilon_\lambda$ ) в таком растворе, показатель преломления которого мало отличается от показателя преломления растворителя. Предполагается также, что проходящий свет не оказывает заметного воздействия на состав поглощающих молекулярных центров раствора, более того, считается, что в поглощении участвуют поглощающие центры данного вещества только одного типа. При изменении концентрации данного вещества, могут изменяться самые разные химические и физические свойства раствора. Примерами таких изменений может служить распад имеющихся центров или образование новых поглощающих центров с другими спектральными характеристиками. На практике применяют специальные меры для стабилизации условий измерения, исключения значительных температурных вариаций при измерениях, минимизации доли рассеянного света в измерительной ячейке, воздействия интенсивных источников света, например, солнечных лучей, при хранении растворов, и мн. др.

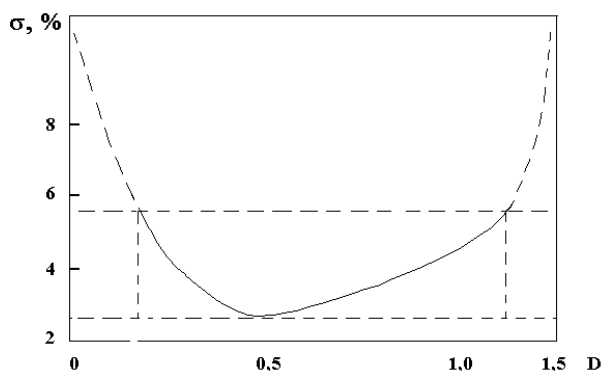
## IV.2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ИЗМЕРЕНИЯ

Методы количественного анализа основаны на законе Бугера-Ламберта-Бера (4.3 и 4.4). Основными параметрами, определяющими ход анализа, являются длина волны света  $\lambda$  и оптическая плотность  $D$ , а также толщина кюветы  $l$  и концентрация раствора  $c$ . Для проведения количественного анализа последовательно решаются следующие задачи.

- Растворение и перевод определяемого компонента в окрашенное соединение.
- Выбор аналитического участка спектра.
- Оптимизация условий измерения оптической плотности подбором концентрации раствора и толщины кюветы.
- Измерение оптической плотности серии стандартных растворов и анализируемого раствора.
- Вычисление концентрации определяемого компонента.

При определении в растворе одного компонента для обеспечения наиболее высокой чувствительности длину волны падающего света (аналитический участок спектра), как правило, выбирают на максимуме полосы поглощения данного компонента. Из тех же практических соображений, при выборе светофильтров, пропускающих в области максимума полосы поглощения, выбирают тот светофильтр, который обеспечивает максимальную разность в оптической плотности для двух растворов, незначительно отличающихся по концентрации (на 10–15%).

Оптическую плотность (коэффициент пропускания) оптимизируют разбавлением или толщиной кювет, чтобы погрешность измерений была минимальна. На рисунке 6 приведен график зависимости относительной ошибки измерений  $\sigma$  от величины оптической плотности  $D$ .



**Рисунок 6. Зависимость относительной ошибки измерения  $\sigma$  (%) от величины оптической плотности  $D$**

Из рис. 6 видно, что ошибка измерений увеличивается в области самых высоких и самых низких значений  $D$ . Оптимальной считается величина оптической плотности  $D = 0,430$  ( $T = 37\%$ ). В целом, ошибка измерений остается сравнительно небольшой в диапазоне оптических плотностей  $0,2 < D < 0,8$ , или в соответствующем диапазоне коэффициентов пропускания  $65\% < T < 15\%$ . При выборе толщины кюветы следует учитывать, что светорассеяние в растворах существенно выше, чем на воздухе и возрастает с увеличением длины пути света в растворе. Кюветы длиной более 5 см применять не рекомендуется.

**Метод градуировочного графика.** Применение градуировочного графика является наиболее распространенным и точным методом фотометрических измерений. В соответствии с основным законом светопоглощения график зависимости оптической плотности от концентрации должен быть линейен и прямая должна проходить через начало координат. С учетом возможных отклонений от закона Бугера-Ламберта-Бера, градуировочный график строят не менее чем по трем точкам, соответствующим разным концентрациям анализируемого вещества. Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора  $D_x$  и по графику определяют соответствующую ему концентрацию  $c_x$ .

**Метод молярного коэффициента поглощения.** В сравнительно узком диапазоне концентраций, в котором выполняется основной закон светопоглощения, определяют оптическую плотность нескольких стандартных растворов  $D_{ст}$ , для каждого раствора вычисляют  $\varepsilon = D_{ст}/lc_{ст}$  и полученные значения усредняют. Затем измеряют оптическую плотность анализируемого раствора и рассчитывают концентрацию по формуле

$$c_x = D_x / (\varepsilon l). \quad (4.6)$$

**Метод добавок.** Сначала определяют оптическую плотность анализируемого раствора  $D_x$ . Затем добавляют в раствор известное количество определяемого компонента  $c_{ст}$  и вновь измеряют оптическую плотность  $D_{x+ст}$ . Из системы двух уравнений, связывающих величину оптической плотности с концентрацией компонента,

$$\begin{cases} D_x = c_x \varepsilon \ell \\ D_{x+ст} = c_{x+ст} \varepsilon \ell \end{cases} \quad (4.7)$$

определяют

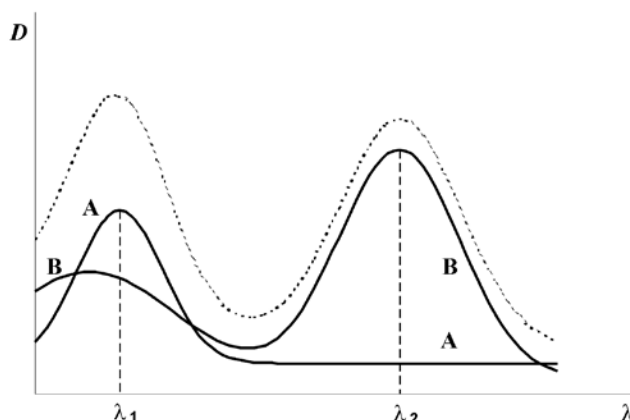
$$c_x = c_{ст} D_x / (D_{x+ст} - D_x). \quad (4.8)$$

**Метод дифференциальной фотометрии.** Область высоких концентраций поглощающего компонента, и соответственно, больших оптических плотностей, доступная для точных фотометрических измерений, может быть расширена при использовании кюветы сравнения с окрашенным раствором известной концентрации, вместо кюветы с растворителем, имеющем малую оптическую плотность. Тогда в уравнениях везде заменяют интенсивность света  $I_0$ , прошедшего через растворитель, интенсивностью света  $I_{сп}$ , прошедшего через данный раствор сравнения. Отношение интенсивностей  $I_x/I_{сп}$  называют *условным коэффициентом пропускания*, а величину  $D_x' = D_x - D_{сп}$  называют *относительной оптической плотностью*, и концентрацию рассчитывают по формуле

$$c_x = (D_x' + D_{сп}) / (\varepsilon \ell). \quad (4.9)$$

**Определение смеси двух окрашенных веществ.** Спектр поглощения смеси из двух окрашенных веществ, может быть представлен в виде суммы спектров индивидуальных веществ **A** и **B**, приведенных на рис. 3. В соответствии с *законом аддитивности светопоглощения* оптические плотности при длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  для смеси веществ, **A** и **B**, можно записать:

$$\begin{aligned} D_{\lambda_1} &= \ell[\varepsilon_{A,\lambda_1} c_A + \varepsilon_{B,\lambda_1} c_B], \\ D_{\lambda_2} &= \ell[\varepsilon_{A,\lambda_2} c_A + \varepsilon_{B,\lambda_2} c_B]. \end{aligned} \quad (4.10)$$



**Рисунок 7.** Спектры поглощения веществ **A** и **B**. Пунктиром показан результирующий спектр смеси веществ **A+B**

Решая систему для  $\ell = 1$  см, получим

$$c_A = \frac{D_{\lambda_1} \varepsilon_{B,\lambda_2} - D_{\lambda_2} \varepsilon_{B,\lambda_1}}{\varepsilon_{A,\lambda_1} \varepsilon_{B,\lambda_2} - \varepsilon_{A,\lambda_2} \varepsilon_{B,\lambda_1}}$$

$$C_B = \frac{D_{\lambda_2} \varepsilon_{A,\lambda_1} - D_{\lambda_1} \varepsilon_{A,\lambda_2}}{\varepsilon_{A,\lambda_1} \varepsilon_{B,\lambda_2} - \varepsilon_{A,\lambda_2} \varepsilon_{B,\lambda_1}} \quad (4.11)$$

Особый интерес представляют спектральные участки, в которых одно из веществ не поглощает, а другое обладает интенсивным светопоглощением. Полагая  $\varepsilon_{A,\lambda_2} = 0$ , уравнения (4.11) примут вид

$$C_A = \frac{D_{\lambda_1} \varepsilon_{B,\lambda_2} - D_{\lambda_2} \varepsilon_{B,\lambda_1}}{\varepsilon_{A,\lambda_1} \varepsilon_{B,\lambda_2}}$$

$$C_B = \frac{D_{\lambda_2}}{\varepsilon_{B,\lambda_2}} \quad (4.12)$$

Например, в присутствии хрома и марганца в одном растворе, в области 530 ÷ 550 нм поглощает только комплекс  $\text{MnO}_4^-$  и его концентрация может быть определена по оптической плотности в этом участке. При 350 ÷ 450 нм свет поглощают оба комплекса  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

#### IV.4. УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП РАБОТЫ СПЕКТРОФОТОМЕТРА

##### IV.4.1. СОСТАВНЫЕ ЧАСТИ

Спектрофотометр состоит из следующих основных частей (Рис. 8):

1. галогенная лампа как источник света;
2. монохроматор для выделения спектрального диапазона требуемых длин волн;
3. кюветное отделение, служащее для размещения проб и калибровочных растворов;
4. детектор для регистрации света и преобразования его в электрический сигнал;
5. электроника, обеспечивающая проведение измерений и управление работой прибора;
6. цифровой индикатор (дисплей) для отображения результатов измерений и вспомогательной информации.

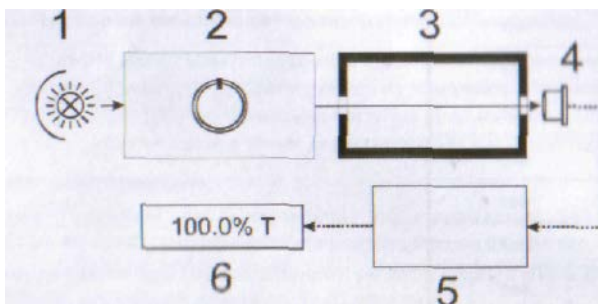


Рисунок 8. Функциональная схема спектрофотометра

##### IV.4.2. ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ

Принцип действия фотометра основан на сравнении светового потока  $\Phi_0$ , прошедшего через раствор сравнения (контрольный раствор, по отношению к которому производится измерение) и светового потока  $\Phi$ , прошедшего через исследуемую среду. Световые потоки  $\Phi_0$  и  $\Phi$  преобразуются фотоприемником в электрические сигналы  $I_0$  и  $I$ .

Также измеряется  $I_T$  - сигнал от неосвещенного приемника. По величинам этих сигналов микропроцессором спектрофотометра рассчитывается и отображается на дисплее результат измерения в виде коэффициента пропускания, оптической плотности или концентрации в зависимости от выбранного режима измерения.

#### IV.4.3. ФОРМУЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ РАСЧЕТАХ И ОБРАБОТКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Коэффициент пропускания  $\tau$  исследуемого раствора определяется как отношение потоков или сигналов по формулам:

$$\tau = \frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{I - I_T}{I_0 - I_T} \quad (4.13)$$

Пропускание в процентах  $T$ :

$$T = \tau * 100\%.$$

Оптическая плотность  $D$ :

$$D = \lg \frac{1}{\tau} = \lg \frac{100\%}{T} \quad (4.14)$$

Концентрация  $C$  по вводимому коэффициенту  $F$ :

$$C_x = A_x * F. \quad (4.15)$$

Расчет концентрации по линейной зависимости по формуле  $C_x = D_x * K + B$  и квадратичной зависимости реализован в поставляемом с прибором программном обеспечении для персонального компьютера.

#### IV.4.4. ОПИСАНИЕ КНОПОК И РЕЖИМОВ ИНДИКАЦИИ СПЕКТРОФОТОМЕТРА

*Рисунок 9. Панель управления спектрофотометра ПЭ-5300ВИ*



Кнопка РЕЖИМ: производит переключение режимов.

Светодиод, загорающийся у одной из букв: А, Т, С и F, показывает режим, в котором в



данный момент работает спектрофотометр:

А - определение оптической плотности D;

Т - определение пропускания T, %;

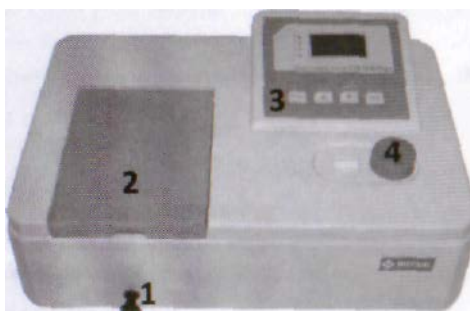
С-определение концентрации;

F - ввод коэффициента F.

Кнопка А (0%Т): устанавливает «нулевой отсчет» (компенсируются темновые токи).

Кнопка Т (ОА/100%Т): устанавливает 100%Т или 0.000А, когда в отделении для проб находится раствор сравнения или ничего не установлено.

Кнопка ВВОД: в режимах А, Т и С осуществляет пересылку на компьютер результатов, отображающихся на индикаторе. В режиме F прибор запоминает значение фактора и переводит прибор в режим расчета концентрации С, значение которой будет рассчитано по формуле (4.15).



*Рисунок 10. Общий вид спектрофотометра ПЭ-5300ВИ: 1 - ручка перемещения кювет; 2 - крышка кюветного отделения; 3 - панель управления; 4 - ручка установки длины волны*



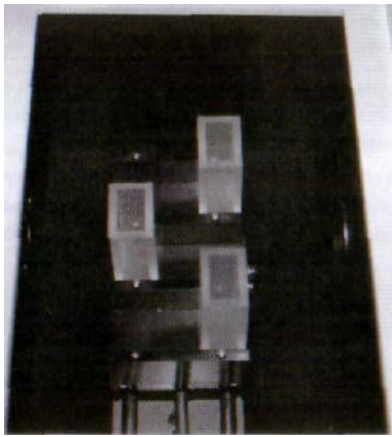
*Рисунок 11. Узел установки длины волны*

Необходимая длина волны устанавливается вращением ручки ДЛИНА ВОЛНЫ до совмещения в окне соответствующего деления шкалы с горизонтальной риской. Шкала отградуирована в нанометрах (нм).

#### **IV.4.5. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ**

##### **Подготовка кювет.**

**Подготовка кюветы с раствором сравнения.** Раствор сравнения (холостой раствор, контрольный раствор) - раствор, по отношению к которому производятся измерения. Промойте кювету дистиллированной водой или растворителем. Наполнив чистую кювету дистиллированной водой или другим растворителем, являющимся раствором сравнения, протрите кювету с наружной стороны салфеткой, чтобы удалить отпечатки пальцев или капли жидкости. Для удаления пыли рекомендуется использовать беличью кисточку



*Рисунок 12. Установка кювет в шахматном порядке*

**Подготовка кюветы с исследуемым раствором.** Промойте вторую чистую кювету изнутри небольшим количеством исследуемого раствора для анализа. Наполните кювету исследуемым раствором и оботрите ее снаружи безворсовой салфеткой.

Кюветы в кюветодержателе можно располагать, не ухудшая метрологических характеристик, в шахматном порядке. Это значительно облегчает процесс установки кювет в кюветодержателе (Рис. 12).

#### **Определение коэффициента пропускания и оптической плотности.**

- Включите спектрофотометр нажатием клавиши (I/O), находящейся на задней панели спектрофотометра. Дайте спектрофотометру прогреться 20 минут.
- Установите нужную длину волны, поворачивая ручку ДЛИНА ВОЛНЫ.
- Выберите режим работы Т - определение коэффициента пропускания, нажимая кнопку выбора режима РЕЖИМ до тех пор, пока не загорится светодиод у соответствующей надписи (Т).
- Установите в одну из ячеек кюветодержателя адаптер-заглушку (в положении, при котором свет перекрывается). В остальные ячейки установите кюветы с исследуемым раствором и с раствором сравнения. Закройте крышку кюветного отделения.
- Не открывая кюветного отделения, ручкой для перемещения кюветодержателя подведите кювету с раствором сравнения в рабочую зону. Установите 100%Т, нажав кнопку Т (ОА/100%Т). Подождите несколько секунд, пока на индикаторе не появится значение пропускания  $100 \pm 0,1\%T$ . Если это не так, повторите данный шаг еще раз.
- Ручкой кюветодержателя подведите адаптер-заглушку в рабочую зону. Установите 0%Т, нажав кнопку А (0%Т). Подождите несколько секунд, пока на индикаторе не появится значение пропускания  $0,0 \pm 0,1\%T$ . Если это не так, повторите данный шаг еще раз.

Примечание: если необходимо производить измерение оптической плотности, выберите режим А, нажимая кнопку РЕЖИМ до тех пор, пока не загорится светодиод у соответствующей надписи (А).

- Ручкой для перемещения кюветодержателя подведите в рабочую зону кювету с раствором сравнения. Нажмите кнопку Т (ОА/100%Т). Подождите несколько секунд, пока на индикаторе не появится значение пропускания  $100 \pm 0,1\%T$  или 0,000 А (в зависимости от установленного режима). Если это не так, повторите данный шаг еще раз.
- Не открывая кюветного отделения, ручкой для перемещения кюветодержателя подведите кювету с исследуемым раствором в рабочую зону. В зависимости от выбранного режима снимите показания коэффициента пропускания или оптической плотности, которые можно наблюдать на цифровом индикаторе.

Примечание: кюветное отделение имеет три ячейки, что позволяет после установки

темно-вого тока (0%T) одновременно производить измерение одной кюветы с раствором сравнения и до двух кювет с исследуемыми растворами.

- Если необходимо протестировать ту же пробу, но с другой длиной волны, повторите шаги для каждой требуемой длины волны.
- Откройте крышку кюветного отделения и выньте кюветы с пробой и кювету сравнения.

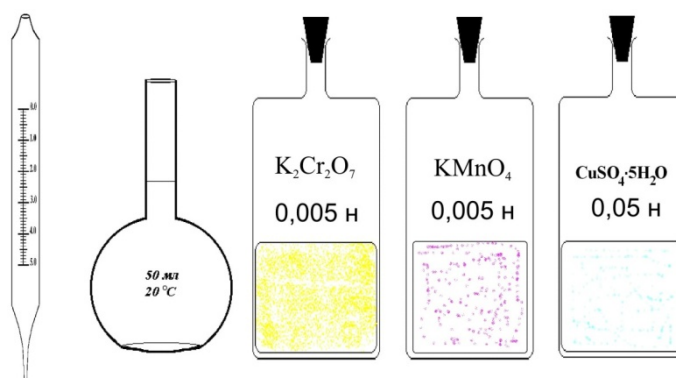
#### IV.4.6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4. ИЗМЕРЕНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ОКРАШЕННЫХ РАСТВОРОВ

(Выбор аналитического диапазона спектра. Выбор оптимальных условий регистрации.)

**Целью работы** является закрепление теоретических представлений о связи кажущегося цвета раствора с его спектром светопоглощения, а также приобретение навыков практической работы на спектрофотометре и оформления результатов измерений. Работа включает следующие этапы самостоятельной работы студентов:

- подготовка прибора и реактивов для измерений;
- построение кривых светопоглощения окрашенных растворов;
- выбор оптимального интервала длины волн (светофильтра);
- выбор оптимальной концентрации растворов и длины кюветы для аналитических определений.

##### Реактивы и оборудование.



1. Раствор бихромата калия,  $K_2Cr_2O_7$ : 0,005 н. раствор.
2. Раствор перманганата калия,  $KMnO_4$ : 0,005 н. раствор.
3. Раствор медного купороса,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ : **0,05** н. раствор.
4. Азотная кислота (1:3).
5. Мерные колбы емкостью 50 мл.
6. Пипетки на 5 мл.
7. Спектрофотометр.

##### Ход определения.

В мерную колбу емкостью 50 мл поместить 5,0 мл одного из указанных растворов. Добавить 10 мл азотной кислоты (1:3) и водой довести до метки. Раствор сравнения - 10 мл азотной кислоты (1:3) в мерной колбе довести дистиллированной водой до 50 мл отметки.

Подготовить прибор к работе. Полученные растворы и раствор сравнения поместить в кюветы толщиной 3 см, измерить светопропускание и оптическую плотность при разных

светофильтрах.

Спектральную характеристику растворов выразить графически в координатах светопропускание — длина волны и оптическая плотность — длина волны.

По графикам найти длины волн  $\lambda$ , при которых наблюдается максимумы светопоглощения растворов.

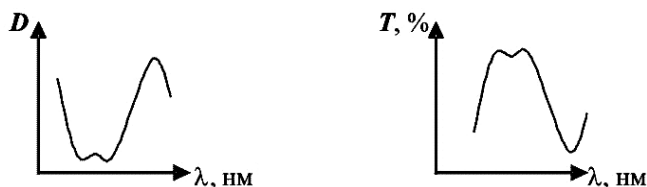
Провести планирование эксперимента по выбору оптимальных условий в выбранном аналитическом диапазоне для каждого из растворов. При необходимости, изменить условия опыта и повторить измерения.

### Оформление результатов работы.

1. Рассчитать концентрацию использованных растворов солей (мг/л).
2. Измерение спектральной характеристики каждого из измеренных растворов оформить в виде таблицы. В названии таблицы указать наименование раствора, его окраску, концентрацию и длину кюветы.

Светофильтр, Длина волны, нм	Коэффициент пропускания $T$ , %	Оптическая плотность $D$

3. По данным таблицы построить соответствующие графики зависимостей  $D(\lambda)$  и  $T(\lambda)$ .



4. По результатам измерений выбрать аналитический диапазон спектра для каждого раствора и оптимальные условия регистрации.
5. Объяснить кажущиеся цвета растворов на основе их спектров светопоглощения.

## IV.4.7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5. ПРОВЕРКА ПОДЧИНЕНИЯ РАСТВОРОВ ЗАКОНУ БУГЕРА-ЛАМБЕРТА-БЕРА

**Цель работы:** установить вид зависимостей оптической плотности от толщины поглощающего слоя и концентрации вещества в растворе.

Для проверки подчинения растворов закону Бугера-Ламберта-Бера следует изучить зависимость оптической плотности растворов бихромата калия от толщины поглощающего слоя и концентрации вещества в растворе. Измерения произвести на спектрофотометре со светофильтром 364 нм.

### Реактивы и оборудование:

- $K_2Cr_2O_7$ , 0,005 н. раствор.
- Азотная кислота (1:3).
- Мерные колбы емкостью 50 мл.
- Пипетки на 5 мл.
- Спектрофотометр

### Ход работы

### **Изучение спектров светопоглощения раствора $K_2Cr_2O_7$ на спектрофотометре.** (Данный этап может быть пропущен, если выполнена лабораторная работа 1.)

В мерную колбу емкостью 50 мл поместить 5,0 мл раствора  $K_2Cr_2O_7$  (0,005 н. раствор). Добавить 10 мл азотной кислоты (1:3) и водой довести до метки. Раствор поместить в кювету толщиной 3 см, измерить светопропускание и оптическую плотность при разных светофильтрах. Раствор сравнения - 10 мл азотной кислоты (1:3) в мерной колбе довести дистиллированной водой до 50 мл отметки.

Спектральную характеристику раствора выразить графически в координатах светопропускание — длина волны и оптическая плотность — длина волны.

По графикам найти  $\lambda$ , при которой наблюдается максимум светопоглощения для  $K_2Cr_2O_7$ .

#### **Проверка закона Бугера-Ламберта.**

Измерить оптическую плотность  $D$  раствора поочередно в кюветах различной толщины  $l = 1$  см, 2 см, 3 см, и 5 см со светофильтром 364 нм. По полученным данным построить график зависимости оптической плотности  $D$  от толщины поглощающего слоя  $l$ . На этот же график нанести аппроксимирующую прямую, полученную методом наименьших квадратов.

#### **Проверка закона Бера.**

В ряд мерных колб емкостью 50 мл налить 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 мл приготовленного раствора  $K_2Cr_2O_7$ . Добавить по 10 мл азотной кислоты (1:3) и водой довести до метки. Измерить оптические плотности полученных растворов в кювете толщиной 3 см со светофильтром 364 нм.

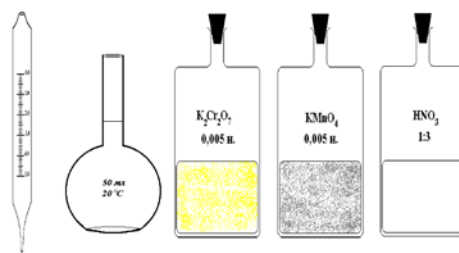
По результатам измерений построить график зависимости оптической плотности  $D$  от концентрации приготовленного раствора в единицах [мл /50 мл] и от концентрации  $Cr$  в единицах [мг/л]. На эти же графики нанести аппроксимирующие прямые, полученные методом наименьших квадратов.

## **IV.4.8. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА И ХРОМА В РАСТВОРАХ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ НА СПЕКТРОФОТОМЕТРЕ**

**Цель работы:** оценить возможности применения спектрофотометров в анализе двухкомпонентных фотометрических систем. В качестве объектов используются перманганат калия и бихромат калия.

#### **Реактивы и оборудование:**

- $K_2Cr_2O_7$ , 0,005 н. раствор.
- $KMnO_4$ , 0,005 н. раствор.
- Азотная кислота (1:3).
- Мерные колбы емкостью 50 мл.
- Пипетки на 5 мл.
- Спектрофотометр



## Ход работы

### Изучение спектров светопоглощения растворов $K_2Cr_2O_7$ и $KMnO_4$ на спектрофотометре.

(Данный этап может быть пропущен, если выполнена лабораторная работа 1.)

В две мерные колбы емкостью 50 мл поместить — в одну 5,0 мл раствора  $K_2Cr_2O_7$  (0.005 н. раствор), в другую 5,0 мл раствора  $KMnO_4$  (0.005 н. раствор). Добавить 10 мл азотной кислоты (1:3) и водой довести до метки. Растворы поместить в кювету толщиной 3 см и измерить светопропускание и оптическую плотность при разных светофильтрах. Раствор сравнения - 10 мл азотной кислоты (1:3) в мерной колбе довести дистиллированной водой до 50 мл отметки.

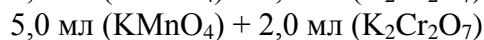
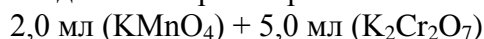
Спектральную характеристику растворов выразить графически в координатах светопропускание — длина волны и оптическая плотность — длина волны.

По графикам найти  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , при которых наблюдаются максимумы светопоглощения, и определить молярный коэффициент поглощения при  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , соответственно, для  $K_2Cr_2O_7$  и  $KMnO_4$ . В области  $\lambda_2$  поглощение раствора  $K_2Cr_2O_7$  должно быть близко к нулю.

### Построение градуировочных графиков.

При  $\lambda_1 = 364$  нм и  $\lambda_2 = 540$  нм построить градуировочные графики для  $KMnO_4$  (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 мл). При  $\lambda_1$  построить градуировочный график для  $K_2Cr_2O_7$  (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 мл).

Затем следует проверить точность определения Mn и Cr при их совместном присутствии. Для этого готовится две смеси растворов:



Измерить оптическую плотность  $D$  растворов при  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Концентрация Mn соответствует непосредственно оптической плотности  $D_{Mn,\lambda_2}$ . С использованием уравнения (7) вычислить концентрации Cr и Mn. Сравнить полученные значения концентраций Cr и Mn (мг/л) с теми значениями, которые соответствуют схеме приготовления смешанных растворов.

Для решения поставленной задачи можно также воспользоваться следующим методом. По найденной из градуировочного графика  $D_{Mn,\lambda_2}$  ( $c_{Mn}$ ) концентрации марганца определить значение оптической плотности  $D_{Mn,\lambda_1}$  (используя второй градуировочный график). Для нахождения оптической плотности  $D_{Cr,\lambda_1}$ , обусловленной присутствием  $K_2Cr_2O_7$ , из суммарной оптической плотности  $D_{\text{общ}}$  испытуемого раствора, измеренной при  $\lambda_1$ , вычитают значение  $D_{Mn,\lambda_1}$ :

$$D_{Cr, \lambda_1} = D_{общ, \lambda_1} - D_{Mn, \lambda_1} .$$

По градуировочному графику определить концентрацию раствора  $K_2Cr_2O_7$  (мл/ 50 мл) и концентрацию Cr (мг/ л) и сравнить с ожидаемой величиной.

#### IV.5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называют коэффициентом пропускания  $T$  и оптической плотностью  $D$ ? Каковы пределы изменения этих величин?
2. Что означает понятие «кажущийся цвет раствора» и какова его связь со спектром поглощения?
3. Какие виды уравнений используются при записи основного закона поглощения?
4. Что означает свойство аддитивности оптической плотности?
5. Каков физический смысл молярного коэффициента поглощения?
6. Что называют спектром поглощения, и в каких координатах его можно строить?
7. При каких оптимальных значениях  $T$  и  $D$  рекомендуется проводить измерения, и чем это обусловлено?
8. На чем основано фотометрическое определение смеси окрашенных веществ без их предварительного разделения?

## V. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В гравиметрическом анализе используют прямое измерение массы при помощи взвешивания. Недостатком метода является его неселективность, трудоемкость и длительность. Однако при этом гравиметрические методы анализа дают наиболее точные результаты и служат эталонными для проверки точности остальных методов анализа.

### **Основные принципы гравиметрии:**

- Определяемую составную часть выделяют либо в чистом виде, либо в виде определенного соединения.
- Определение массы является не только начальной, но и конечной стадией анализа.
- Основным измерительным прибором являются аналитические весы.
- Гравиметрический анализ основан на законе сохранения массы веществ при химических превращениях, законе постоянства состава и законе эквивалентов.

### **Разновидности гравиметрического анализа:**

- Пробирный анализ - совокупность приемов для определения драгоценных металлов в сплавах и рудах (наиболее ранний).
- Электрогравиметрический анализ – определяемые элементы выделяют из раствора с помощью электролиза, а потом взвешивают электроды.
- Термогравиметрия - позволяет наблюдать, как изменяется масса твердых тел в интервале температур. В современной практике изменение массы пробы при повышении температуры автоматически регистрируется с помощью термовесов в виде ступенчатой кривой.

## V.1. ОПЕРАЦИИ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Из общего набора представленных операций, выполняемых при гравиметрическом анализе, в конкретных случаях могут быть пропущены отдельные шаги:

- отбор средней пробы;
- взятие навески;
- растворение навески (при необходимости);
- осаждение определяемой составной части (при необходимости);
- фильтрование и промывание осадков (при необходимости);
- высушивание и прокаливание осадков;
- взвешивание осадков;
- вычисление результатов анализа.

*Навеска* представляет собой определенное количество вещества, необходимое для выполнения анализа. При выборе размера навески учитывают метод, с помощью которого проводят определение (грамм-метод, сантиграмм-метод, миллиграмм-метод). При большой навеске достигается более высокая относительная точность определения, но осадок трудно отфильтровывать, промыть, прокалить, кроме того удлиняется время выполнения анализа. При малых навесках снижается точность определения.

При определении влажности или зольности различных материалов берут навеску в 1,0 - 2,0 г и больше. Вещества, которые не выделяют паров и не поглощают из воздуха его составных частей, взвешивают на часовом стекле. Вещества, способные выделять пары и взаимодействующие с атмосферой, взвешивают в бюксах.



**Высушивание на примере определения общей минерализации воды по сухому остатку.** Сухой остаток измеряется взвешиванием после выпаривания профильтрованной воды и высушивания во взвешенной, доведенной до постоянной массы чашке (стакане, тигле) в сушильном шкафу в стандартных условиях в два этапа. На первом этапе высушивание проводят при температуре 103–105°C в течение 1–2 часов. При этом удаляются влага и все летучие органические вещества, однако сохраняется почти вся кристаллизационная вода солей – кристаллогидратов. На втором этапе высушивание проводят при температуре 178–182°C также в течение 1–2 часов. В этих условиях разлагаются кристаллогидраты, более полно испаряются и разлагаются органические вещества, разлагаются также некоторые соли – например, гидрокарбонаты до карбонатов и далее до оксидов (частично или полностью).

Время анализа составляет до 4–6 часов, при этом одновременно можно анализировать несколько проб. Полученные значения сухого остатка, однако, часто оказываются гораздо более низкими, чем арифметическая сумма индивидуальных концентраций. Связано это с термическим разложением гидрокарбонат-ионов с выделением углекислого газа. Поэтому самые значительные расхождения между величинами сухого остатка и вычисляемой общей минерализацией наблюдаются для вод с высокой щелочностью, т.е. с высоким содержанием гидрокарбонат-ионов.

**Прокаливание на примере определения зольных элементов.** Воронку с осадком закрывают фильтровальной бумагой и помещают в сушильный шкаф. При этом полное высушивание осадка не обязательно и не желательно, так как при складывании сухих фильтров с осадком возможны потери осадка в виде мелкой пыли. Слегка влажный фильтр легче укладывать в фарфоровый тигель. Фильтр с осадком осторожно переносят в тигель пинцетом с полиэтиленовым наконечником или сворачивают в спираль. Фарфоровый тигель должен быть предварительно доведен до постоянной массы. Прокаливание ведут в муфельной печи. После прокалывания раскаленный тигель переносят щипцами на гранитную плиту приблизительно на 30 с. Затем тигель помещают в эксикатор с сухим гигроскопическим порошком (например, хлоридом кальция) приблизительно на 30 мин (до полного охлаждения). После этого тигли взвешивают. После взвешивания прокалывают еще 15–20 мин, затем вновь охлаждают в эксикаторе и опять взвешивают. Так продолжают до получения постоянной массы. Постоянная масса считается достигнутой тогда, когда *разность между двумя взвешиваниями составит 0,0001–0,0002 г.*

## **V.2. РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ**

В гравиметрическом анализе рассчитывают:

- размер навески;
- количество растворителя, необходимое для растворения навески;
- количество осаждаемого реактива;
- результаты анализа.

Расчеты по 1, 2 и 3-му пунктам ведут приближенно. В этом случае необходимо знать 1–2 значащие цифры. *Вычисление результатов анализа ведут с той точностью, которая отвечает точности взвешивания.*

Результаты гравиметрических определений обычно выражают в процентах, реже – в единицах массы. Если анализируют металлы, то результат относят к химическим элементам, например: %Fe, %Mn, %C, %S. Если анализируют силикаты, горные породы и другие вещества, содержащие кислород, то результат анализа выражают в виде содержащихся в них оксидов, например: %SiO<sub>2</sub>, %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %FeO, %CaO, %P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, %K<sub>2</sub>O и т.д. Если определяемая составная часть (элемент, вода, зола, оксид) выделена в той

форме, в какой выражают ее содержание в пробе, то для ее нахождения содержания ( $x$ , в %) используют формулу

$$x = \frac{m_x}{m_n} * 100\% \quad (5.1)$$

где  $m_x$  – масса выделенной составной части;  $m_n$  – масса навески.

### **V.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ГРУНТА МЕТОДОМ СУХОГО СЖИГАНИЯ**

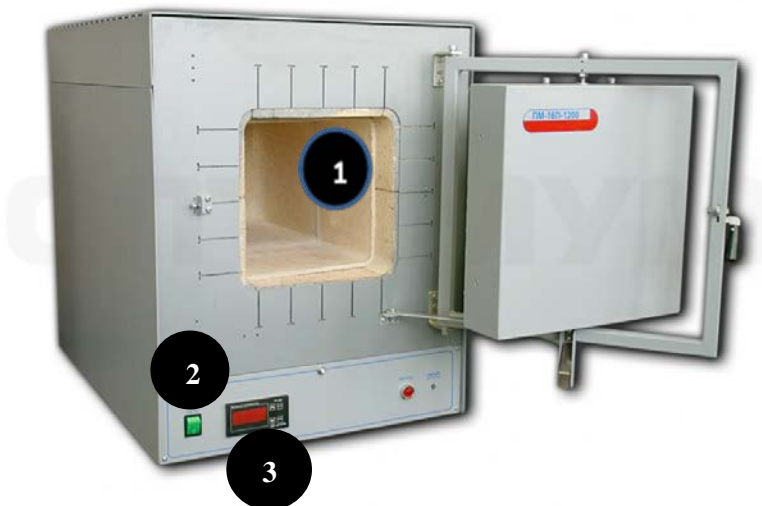
*Проводится в соответствии с ГОСТ 23740 – 2016.*

**Цель работы:** освоить навыки взятия точных навесок, определения и расчета содержания органического вещества в грунтах.

#### **Материалы и оборудование:**

- Грунт, не содержащий хлоридов и карбонатов
- Тигли фарфоровые, подготовленные по ГОСТ 23740 – 2016, обеспечивающие вмещение пробы массой 3—5 г без уплотнения.
- Весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104.
- Шкаф сушильный с автоматическим регулированием температуры ( $105 \pm 2$ ) °С
- Печь муфельная с электрическим обогревом, с устойчивой температурой нагрева ( $525 \pm 25$ ) °С с терморегулятором.
- Сито с отверстиями диаметром 0,25 мм с поддоном и крышкой.
- Щипцы тигельные
- Эксикатор
- Кальций хлористый безводный

**Рисунок 13. Муфельная печь: 1 - термокамера, 2 - кнопка включения, 3 - программатор температур**



## Ход работы:

1. **Взятие навесок.** Из выданной пробы грунта (просев 0.25 мм) не менее, чем из 5 мест, отбирают пробы шпателем или ложечкой пробы — от 3 до 5 г и помещают в чистые, сухие, пронумерованные, прокаленные тигли из эксикатора.

2. **Определение массы сухого грунта.** Анализируемые пробы грунтов в воздушно-сухом состоянии помещают в предварительно взвешенные фарфоровые тигли с таким расчетом, чтобы проба занимала не более 2/3 объема тигля, взвешивают их с погрешностью не более 0,001 г. Затем помещают в холодный сушильный шкаф, нагревают его до 105 °С и высушивают пробы до постоянной массы.

### 3. Сжигание органического вещества (гумуса).

Схема А. Для голоценовых аквальных грунтов (органоминеральных и дисперсных связных минеральных) установить температуру прокаливания до постоянной массы (350 ± 10) °С.

Схема Б. Для дисперсных связных и несвязных минеральных грунтов, по возрасту не относящихся к голоценовым, установить температуру прокаливания до постоянной массы 450 ± 10 °С.

Схема В. Для органоминеральных (зоторфованных, черноземов) и органических (торфов, сапропелей) грунтов установить температуру прокаливания до постоянной массы (525 ± 25) °С.

Тигли с пробами грунтов, высушенными при (105 ± 2) °С до постоянной массы, ставят в холодную муфельную печь и постепенно доводят температуру до значения, соответствующего выбранной схеме, и прокаливают тигли в течение 3 ч.

Тигли с зольным остатком вынимают из муфельной печи, закрывают их крышками и ставят в эксикатор. Охлажденные до комнатной температуры тигли взвешивают с погрешностью не более 0.001 г.

4. **Оценка изменения массы зольного остатка.** После охлаждения и взвешивания оценивают изменение массы зольного остатка. Если изменение массы при двух последовательных взвешиваниях будет менее 0.005 г, то анализ заканчивают и для расчета принимают наименьшее значение массы.

5. **Обработка результатов.** Относительное содержание органического вещества (гумуса) грунтов, в процентах, вычисляют по формуле

$$x = \frac{m_x}{m_r} * 100\%$$

где x — относительное содержание органического вещества, %; m<sub>r</sub> — масса сухого грунта, г; m<sub>x</sub> — масса грунта после прокаливания, г.

Таблица 3. Относительное содержание органического вещества (гумуса) в зависимости от цвета грунта

Окраска сухого грунта	% к весу сухого грунта
Очень черная или темно-коричневая	10—15
Черная или коричневая	7—10
Темно-серая	4—7
Серая	2—4
Светло-серая	1—2
Белесая	Менее 1

#### **V.4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. На каких основных принципах основана гравиметрия?
2. В чем преимущества и недостатки гравиметрии по сравнению с другими методами анализа состава вещества?
3. Какой разновидностью гравиметрического анализа вы пользовались при проведении данной лабораторной работы?
4. Какие операции гравиметрического анализа вы применяли?
5. Соответствует ли найденное вами содержание органического вещества цвету грунта, указанному в таблице?

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Расчет концентрации элемента в растворе.

Грамм-эквивалентом называется количество граммов данного вещества, химически равноценное (эквивалентное) 1 грамм-атому (1 г) водорода в данной реакции. Например, грамм-эквиваленты HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> равны, соответственно, 1 грамм-молекуле (г·мол) (36,5 г) и ½ г·мол (49 г) этих веществ, поскольку именно в таких количествах последних содержится 1 г замещаемого металлами водорода.

Под нормальностью раствора понимают число, показывающее, сколько грамм-эквивалентов соответствующего вещества содержится в 1 л раствора. Например, нормальные (1 н.) растворы содержат 1 г·экв вещества в 1 л, децинормальные (0,1 н.) — 0,1 г·экв/л и т.д.

**Пример** вычисления концентрации элемента (Cr) в растворе.

Вес одной грамм-молекулы K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> равен  $40 \times 2 + 52 \times 2 + 16 \times 7 = 296$  [г]. Один грамм-эквивалент K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> весит  $296 : 2 = 148$  [г]. Нормальный раствор K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (1 н.) содержит 1 г·экв, или 148 г вещества в 1 л. Раствор 0,05 н. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> содержит 0,05 г·экв, или  $148 \cdot 0,05 = 7,4$  [г] вещества в 1 л, т.е., концентрация K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в таком растворе равна 7,4 г/л или 7,4 мг/мл. Весовая концентрация ионов Cr в молекуле K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> равна:  $2 \text{Cr (а.е.м.)} / \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ (а.е.м.)} = 104/296 = 0,35$ . В данном 0,05 н. растворе концентрация ионов Cr составляет  $0,35 \times 7,4 \text{ г/л} = 2,6 \text{ г/л}$ .

Аналогично выполняются вычисления для перманганата калия, KMnO<sub>4</sub>, одна грамм-молекула которого весит  $40 + 55 + 16 \times 4 = 159$  [г]. Результаты вычислений оформляются в виде таблицы, например:

№ колбы	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (0,05 н.) мл/50мл	Конц. K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> мг/л	Конц. Cr мг/л.
1	0,5	74	26
2	1,0	148	52
...	...	...	...
10	5,0	740	260

№ колбы	KMnO <sub>4</sub> (0,05 н.) мл/50мл	Конц. KMnO <sub>4</sub> мг/л	Конц. Mn мг/л.
1	0,5	80	27,5
2	1,0	159	55
...	...	...	...
10	5,0	795	275

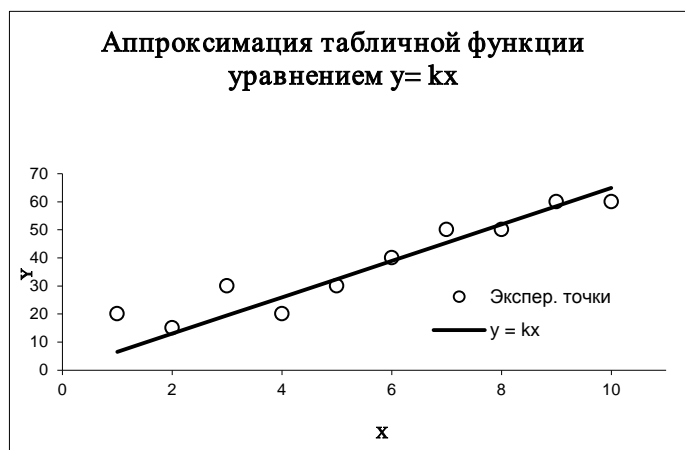
## ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Табличное и графическое представление результатов измерений.

Все таблицы и графики должны иметь названия и подписи, поясняющие использованные обозначения, с целью краткого и точного описания представленных данных.

### Аппроксимация табличной функции уравнением $y = kx$ .

Подгоночное уравнение зависимости табличной функции  $y$  от аргумента  $x$ , определяемое по данным измерений (имеющих, вообще говоря, случайные разбросы или ошибки), называют аппроксимацией или уравнением регрессии, а саму функцию – аппроксимирующей функцией. При нахождении аппроксимирующей функции  $y(x)$  требуется, чтобы значения  $y_i$ , измеренные экспериментально, и значения  $y(x_i)$ , вычисленные по уравнению регрессии, различались минимально. Для этого используют метод наименьших квадратов (МНК), минимизирующий сумму квадратов отклонений экспериментальных  $y_i$  и вычисленных значений аппроксимирующей функции  $y(x_i)$ :  $\min\{\sum[y_i - y(x_i)]^2\}$ .

Выбор вида аппроксимирующей функции осуществляется, исходя из *обоснованной гипотезы* или *априорных сведений* о природе изучаемого явления. Например, из основного закона светопоглощения следует прямая пропорциональность между оптической плотностью и концентрацией светопоглощающего вещества:  $D = \epsilon l c = kc$ , где коэффициент  $k = \epsilon l$  остается постоянным, если измерения проводить при фиксированной толщине кюветы.



Рассмотрим уравнение линейной регрессии вида  $y = kx$  для аппроксимации данных, приведенных в первых двух столбцах таблицы:

$x_i$	$y_i$	$x_i y_i$	$x_i^2$
1	20	20	1
2	15	30	4
3	30	90	9
4	20	80	16
5	30	150	25
6	40	240	36
7	50	350	49
8	50	400	64
9	60	540	81
10	60	600	100
$\Sigma =$		2500	385

Потребуем, согласно МНК, выполнения

$$\mathbf{S}(k) = \sum [y_i - y(x_i)]^2 = \sum [y_i - kx_i]^2 = \sum y_i^2 - 2k \sum x_i y_i + k^2 \sum x_i^2 = \min.$$

Это равносильно требованию равенства нулю первой производной  $d\mathbf{S}(k)/dk = 0$ .

$$d\mathbf{S}(k)/dk = -2 \sum x_i y_i + 2k \sum x_i^2 = 0,$$

откуда

$$k = (\sum x_i y_i) / (\sum x_i^2) = 2500/385 = 6,49.$$

На рисунке видно, что экспериментальные точки действительно тесно группируются вблизи графика уравнения регрессии  $y = 6,49 \cdot x$ . В данном случае, приближенное определение значений функции по измеренным значениям аргумента  $x_i$  может быть проведено по графику, или по формуле  $y = 6,49 \cdot x_i$ . При работе с градуировочными графиками чаще приходится определять неизвестное значение аргумента (концентрации) по заданному значению измеренной функции (например, оптической плотности), тогда значение аргумента можно вычислить по формуле  $x = y/k$ .

### ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Оформление отчета.

Отчет о выполнении каждой лабораторной работы должен содержать следующие разделы:

- название и номер работы,
- ФИО исполнителя,
- краткая теория метода,
- цель работы,
- материалы и оборудование,
- ход работы,
- расчетные формулы,
- полученные результаты в виде таблиц и графиков,
- заключение.

Отчет рекомендуется оформлять с помощью приложения Microsoft PowerPoint.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Институт геологии и нефтегазовых технологий

Лабораторная работа №6  
«Измерение концентрации солей с помощью  
портативного плотномера DA-130 »

Выполнили:  
Салахова А., Зацепин Д.,  
Фишман Е., Миннекаева А.  
Гр.03-404

Проверил: Галеев А.А  
6.12.2016



## ЛИТЕРАТУРА

### *Нормативно-правовые акты:*

1. ГОСТ. Межгосударственный стандарт. 23740 – 2016. Грунты. Методы определения содержания органических веществ. М: Стандартинформ. 2017.

### *Специальная литература:*

2. Бабко А.К., Пилипенко А.Т, Пятницкий И.В., Рябушко О.П. Физико-химические методы анализа. Учебник для техникумов. М., «Высшая школа», 1968.
3. Барковский В.Ф., Горелик С.М., Городенцева Т.Б. Физико-химические методы анализа. Учебник для техникумов. М., «Высшая школа», 1972.
4. Беликов С.Е. Водоподготовка. Справочник для профессионалов. М.: Аква-Терм, 2007.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн.2 Физико-химические методы анализа: Учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. М., «Дрофа», 2002.
6. Воробьев Н. И. Применение измерения электропроводности для характеристики химического состава природных вод / Москва: Изд-во АН СССР. – 1963.
7. Зори А.А. Экспресс-метод определения общей минерализации питьевой воды/Зори А.А., Коренев В.Д., Марковский Ю.Е.// Наукові праці ДонНТУ. Серія «Обчислювальна техніка та автоматизація». - 2006. - Випуск 107. – С. 136 – 142.
8. Каплун А. Б., Мешалкин А. Б. Вибрационные методы в теплофизических и физико-химических исследованиях // Теплофизика высоких температур. - 2010. – т. 48, выпуск 4. –С. 553–560.
9. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. – М.: Химия, 1972.
10. Рижинашвили А. Л. Экспресс-метод определения минерализации и содержания гидрокарбонатных ионов в природных водах // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология. – 2011. - № 6. - С. 568-571.

### *Электронные ресурсы:*

11. Методические рекомендации Минприроды РТ от 31.01.1994 № 002-1-003-94 «Ускоренные методы контроля качества природных, сточных вод и дистиллированной воды по данным об их электропроводности». – [Электронный ресурс] – Режим доступа – <http://ipravo.info/tatarstan1/laws88/289.htm>
12. ГОСТ. Межгосударственный стандарт. 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб. - [Электронный ресурс] – Режим доступа – <http://docs.cntd.ru/document/1200097520>.