

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР)
Кафедра радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга (РЭТЭМ)

И.А. Екимова, М.О. Ивакина

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ

Лабораторный практикум

Томск 2011

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ
УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ
(ТУСУР)

Кафедра радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга
(РЭТЭМ)

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой РЭТЭМ, д.т.н.
_____ В.И. Туев
«___» _____ 2011 г.

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ

Лабораторный практикум

2011

Екимова И.А., Ивакина М.О. Научно-исследовательская работа студентов: лабораторный практикум / И.А. Екимова, М.О. Ивакина. – Томск: ТУСУР, 2011. – 56 с.

Лабораторный практикум по научно-исследовательской работе предназначен для студентов, обучающихся по специальности 280801 «Экология». Включает описание восьми методов исследования экобиообъектов. Каждой лабораторной работе предшествует краткое теоретическое введение. В учебном издании рассматриваются концепция научно-исследовательской и инновационной политики кафедры РЭТЭМ, а также комплексный план мероприятий, направленных на совершенствование системы НИР среди студентов на весь период обучения.

Учебное издание можно также использовать для проведения лабораторных работ и практических занятий по дисциплинам «Физико-химические основы экологии», «Физико-химические методы в биоэкологических исследованиях», «Экология», «Нормирование и снижение загрязнения окружающей среды».

© Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР), 2011

© И.А. Екимова, М.О. Ивакина 2011

Содержание

Введение	4
1. Концепция научно-исследовательской и инновационной политики кафедры РЭТЭМ	6
2. Лабораторный практикум	11
2.1. Общие правила работы в химических лабораториях	11
2.2. Протолитометрия (кислотно-основное титрование)	13
2.3. Комплексометрия	14
2.4. Фотоэлектроколориметрия	18
2.5. Хроматографические методы анализа	22
2.6. Гравиметрические методы анализа	25
2.7. Электрохимические методы анализа	30
2.7.1. Потенциометрия	31
2.7.2. Кулонометрия	36
2.7.3. Кондуктометрия	37
2.7.4. рН-метрия	37
2.8. Оптические методы анализа (микроскопия)	40
2.8.1. Методы световой микроскопии	41
2.8.1.1. Метод светлого поля и его разновидности	41
2.8.1.2. Метод темного поля и его разновидности	42
2.8.1.3. Метод фазового контраста	43
2.8.2. Поляризационная микроскопия	45
2.8.3. Метод интерференционного контраста	46
2.8.4. Метод исследования в свете люминесценции	46
3. Комплексный план мероприятий, направленных на совершенствование системы НИР среди студентов на весь период обучения	52
Заключение	55
Список литературы и интернет-источников	56

Введение

Одним из направлений деятельности вузовского профессионального образования является организация научно-исследовательской работы (НИР) студентов, аспирантов и молодых ученых. В университете действует Совет по НИРС, который осуществляет руководство организацией НИР подразделений университета, организует конференции студентов и молодых ученых, проводит конкурсы студенческих научных работ.

Исследовательская работа студентов является одним из эффективных средств улучшения подготовки и воспитания специалистов. Она призвана способствовать развитию у них творческого мышления, формированию способности применять теоретические знания на практике, воспитанию гармонично развитой личности.

Основными требованиями комплексного подхода к организации научно-исследовательской работы студентов является единство целей и направлений учебной, научной и воспитательной работы, тесное взаимодействие всех форм и методов научной работы студентов, реализуемых в учебной работе и во внеучебное время.

Формами НИРС в рамках учебного процесса являются: конспектирование научной литературы, подготовка рефератов, лабораторно-практические задания, содержащие элементы научных исследований, выполнение исследований в период производственной практики, выполнение курсовых и дипломных работ, участие в семинарах и конференциях. Написание рефератов, курсовых, дипломных работ невозможно без проведения каких-то, пусть самых простых исследований. Студент, занимающийся научной работой, отвечает только за себя; только от него самого зависят тема исследований, сроки выполнения работы, а также, что немаловажно, будет ли выполнена работа вообще. Затрачивая своё личное время, студент развивает такие важные для будущего исследователя качества, как творческое мышление, ответственность и умение отстаивать свою точку зрения.

Большое место в развитии, совершенствовании организации и подведении результатов НИРС занимают организационно-массовые мероприятия: студенческие научные конференции, олимпиады, конкурсы научных работ, смотры-конкурсы на лучшую организацию НИРС. Отдельное место в системе научной работы студентов ТУСУР занимает групповое проектное обучение. Для выполнения проектов на каждой кафедре организуются специализированные лаборатории ГПО, в которых оборудованы рабочие места для студентов, а также монтажные, макетные, испытательные участки и пр. Лаборатории оснащены вычислительной техникой, измерительным и технологическим оборудованием. В одном проекте могут принимать участие студенты разных курсов, разных специальностей, разных кафедр и факультетов и даже студенты разных вузов города. Дальнейшая траектория обучения каждого студента, участника проектной группы, будет связана с экологической тематикой. Работа

проектной группы организуется как составная часть учебного процесса подготовки специалистов, бакалавров, магистров. На примере разработки реального проекта создания устройств, систем или программных продуктов, ориентированных на дальнейшее их коммерческое использование, происходит практическое закрепление знаний и навыков проектной, научно-исследовательской и организационно-управленческой деятельности. Проектная организация учебного процесса позволяет студентам самостоятельно определять важную для себя цель, искать и коллективно реализовать пути её достижения.

Цель дисциплины – сформировать у студентов представление о НИР как важной составной части работы инженера-эколога, ознакомить их с мероприятиями и документами, сопровождающими подготовку задания о НИР. Рассматриваются основные этапы выполнения НИР, формы отчетности, виды проводимых экспериментов, обоснование необходимого объема статистических данных, методики построения оптимального плана эксперимента.

В результате изучения дисциплины НИР в области защиты окружающей среды студенты должны:

- знать мероприятия и документы, оформляемые при организации проведения НИР, виды и формы отчетности, математические методы, используемые при выполнении НИР в области экологии и защиты окружающей среды и уметь выбирать или составлять необходимые для проведения исследований математические модели, анализировать полученные при исследовании этих моделей результаты, кратко и четко формулировать выводы по проделанной работе;

- иметь опыт проведения самостоятельных исследований в области экологии и защиты окружающей среды;

- иметь представление о методах проведения экспериментов в области экологии и защиты окружающей среды, об обеспечении независимости статистических данных, о системном анализе и условиях его применения.

Выбор конкретных форм и видов НИРС, объемов заданий и времени их выполнения основывается на детальном анализе учебных программ и планов и регулируется в масштабах университета научным отделом, а на факультетах – дополнительно согласуется с деканами. Один раз в год (по окончании зимней сессии) Совет по НИРС собирается по вопросу рассмотрения кандидатов на присуждения званий «Отличник» и «Активист НИРС», что позволяет более активным студентам заявить о себе и о своем научном исследовании.

1 Концепция научно-исследовательской и инновационной политики кафедры РЭТЭМ

***Принципы научно-исследовательской и инновационной политики
кафедры РЭТЭМ ТУСУР заключается в:***

- единстве образовательного, научного процессов и производства с целью поиска интегрированных подходов к решению актуальных проблем сферы производства и природопользования в Российской Федерации;
- концентрации ресурсов на приоритетных фундаментальных и прикладных направлениях научных исследований;
- поддержке ученых и научных коллективов, способствующих развитию ТУСУР как центра науки и образования Томской области;
- развитию инновационно-внедренческой работы, международного сотрудничества и поддержка конкуренции и предпринимательской деятельности в сфере НИР.

Основными целями и задачами научно-исследовательской и инновационной политики являются:

- совершенствование подготовки специалистов путем внедрения научных разработок в образовательный процесс;
- сохранение и развитие научно-педагогического потенциала ТУСУР;
- поддержание материально-технической базы для НИР;
- создание наукоемких технологий, развитие фундаментальных и прикладных научных направлений;
- внедрение новейших технологий в производственную деятельность и привлечение дополнительных финансовых средств на развитие научно-исследовательской работы;
- планирование и организация научных конференций, семинаров, съездов, конкурсов научных работ студентов и молодых ученых;
- отслеживание и распространение информации о проведении научных конференций, семинаров, конкурсов на соискание грантов и присуждение премий областных, межрегиональных, всероссийских и международных уровней;
- координация научной деятельности студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых, предоставление им информационной и организационно-методической поддержки;
- содействие представлению результатов научно-исследовательской деятельности в виде публикаций и докладов;
- организация методической помощи научным руководителям и исполнителям НИР;
- создание баз данных и других информационных ресурсов по направлениям деятельности отдела организации НИР, а так же сбор, накопление, систематизация информации научно-образовательного, инновационного и практического характеров;

- привлечение профессорско-преподавательского состава университета, научных сотрудников НИИ, институтов СО РАН к осуществлению научного руководства работами студентов и молодых ученых, активному участию в научно-исследовательской деятельности студенческих кружков, СКБ, групп проектного обучения.

Материально-техническая база и кадровое обеспечение научных исследований:

- создание фонда развития науки и концентрации ресурсов;
- участие в федеральных и международных программах, грантах и конкурсах;
- привлечение материальных и финансовых ресурсов предприятий производственного комплекса-потребителей научно-технической продукции;
- создание необходимой нормативной базы для устойчивого развития;
- увеличение состава и качества знаний молодых ученых;
- оказание материального содействия молодым ученым;
- совершенствование студенческой науки, привлечение студентов к научно-исследовательской работе;
- обеспечение участия в международных конкурсах, семинарах, конференциях.

Научные направления:

- исследование природно-хозяйственных, эколого-экономических, производственных, и социальных территориальных систем и структур на глобальном, национальном, региональном и локальном уровнях;
- государственное планирование, мониторинг, экспертиза экологических составляющих всех форм хозяйственной деятельности;
- изучение аспектов, влияющих на здоровье населения, демографические процессы, программы устойчивого развития на всех уровнях;
- разработка эффективных методов повышения экологического образования и просвещения населения;
- повышение устойчивости природно-технических комплексов путем создания ресурсосберегающих технологий.

Рассмотрим ***организационные формы НИРС.***

В зависимости от содержания и порядка осуществления мероприятия НИРС принято делить на три основных вида:

1. НИРС, встроена в учебный процесс (работы, которые выполняются в соответствии с учебными планами и программами в обязательном порядке).
2. НИРС, дополняющая учебный процесс (вне рамок непосредственной образовательной программы).
3. НИРС, параллельная учебному процессу (главным образом – участие студентов в НИР, выполняемых преподавателями и научными работниками вуза).

Встречающиеся в вузовской практике организационные формы НИРС в соответствии с данной классификацией могут быть систематизированы следующим образом:

Таблица 1.1
Организационные формы НИРС

НИРС, встроенная в учебный процесс	НИРС, дополняющая учебный процесс	НИРС, параллельная учебному процессу
<p>– учебно-исследовательская работа студентов (УИРС) в соответствии с учебными планами;</p> <p>– включение элементов НИР в учебные занятия;</p> <p>– курсовые и дипломные работы с исследовательскими разделами или целиком построенные на результатах научных исследований.</p> <p>– организация специальных курсов, программ, проведение занятий, элективных курсов по основам организации и методики научных исследований с целью подготовки студентов к выполнению самостоятельной научной работы путем развития у них умений и навыков выполнения НИР, ознакомления с методами научного исследования, необходимыми будущему специалисту и ученому.</p>	<p>– индивидуальные научно-исследовательские работы студентов, т.е. участие студентов в разработке определенной проблемы под руководством конкретного научного руководителя из числа профессорско-преподавательского состава;</p> <p>– студенческие научные кружки;</p> <p>– студенческие научные группы по проблемам (проблемные группы), лаборатории, студии и иные творческие объединения;</p> <p>– участие студентов в студенческих научных организационно-массовых и состязательных мероприятиях различного уровня (кафедрального, факультетского, вузовского, городского, регионального, всероссийского, международного), стимулирующих развитие как системы НИРС, так и творчество каждого студента. К ним могут быть отнесены научные семинары, конференции, конкурсы научно- и учебно-исследовательских работ студентов, олимпиады по дисциплинам и специальностям и т.п.</p>	<p>– привлечение студентов к выполнению научно-исследовательских проектов, финансируемых из различных источников (госбюджет, договоры, гранты и т.д.);</p> <p>– участие студентов в конкурсах грантов, проводимых различными учреждениями и организациями и ориентированных на учащуюся молодежь;</p> <p>– ознакомление студентов с российскими и международными стандартами проведения научного исследования и представления его результатов;</p> <p>– освоение студентами различных средств и систем научно-технической информации;</p> <p>– привлечение студентов к различным видам участия в научно-инновационной деятельности.</p>

На современном этапе *результативность НИРС* является одним из критериев, по которым оценивается научная работа вуза в целом. В частности, речь идет о следующих количественных показателях:

- численность студентов очной формы обучения, участвовавших в НИР;
- численность студентов, указанных в качестве исполнителей (соисполнителей) в отчетах по НИР;
- численность студентов, участвовавших в НИР с оплатой труда из средств Рособразования;

- численность студентов, участвовавших в НИР с оплатой труда из внебюджетных источников;
- общее количество конкурсов на лучшую НИР студентов, организованных вузом;
- международные, всероссийские, региональные конкурсы на лучшую НИР студентов, организованные вузом;
- студенческие работы, поданные на конкурсы на лучшую НИР;
- студенческие работы, поданные на открытый конкурс, проводимый по приказу Минобрнауки России, на лучшую научную работу студентов по естественным, техническим и гуманитарным наукам;
- медали, дипломы, грамоты, премии и т.п., полученные на конкурсах на лучшую НИР и на выставках;
- медали, дипломы, грамоты, премии и т.п., полученные за участие в открытом конкурсе, проводимом по приказу Минобрнауки России, на лучшую научную работу студентов по естественным, техническим и гуманитарным наукам;
- общее количество студенческих научных и научно-технических конференций, организованных вузом;
- международные, всероссийские, региональные студенческие научные и научно-технические конференции, организованные вузом;
- студенческие доклады на научных конференциях всех уровней;
- студенческие доклады на международных, всероссийских, региональных научных конференциях;
- общее количество выставок студенческих работ, организованных вузом;
- международные, всероссийские, региональные выставки студенческих работ, организованные вузом;
- экспонаты, представленные на выставках с участием студентов;
- экспонаты, представленные на международных, всероссийских, региональных выставках с участием студентов;
- количество научных публикаций студентов;
- количество научных публикаций студентов, изданных за рубежом;
- количество научных публикаций студентов без соавторов – сотрудников вуза;
- заявки, поданные на объекты интеллектуальной собственности;
- охранные документы, полученные студентами на объекты интеллектуальной собственности;
- проданные лицензии на использование интеллектуальной собственности студентов;
- студенческие проекты, поданные на конкурсы грантов;
- количество грантов, выигранных студентами;
- стипендии Президента РФ, получаемые студентами.

При подготовке плановой и отчетной документации *в обязательном порядке* необходимо учитывать показатели эффективности научной работы студентов, приведенные выше. В планах организации НИРС должны быть предусмотрены мероприятия по максимально возможному количеству

направлений работы; в отчетах, помимо содержательной текстовой части, должна присутствовать статистическая информация по каждому из приведенных показателей.

Как видно из приведенного перечня, наиболее важное значение имеет организация *массового участия* студентов в таких формах организации НИРС, как *участие в кафедральных НИР, конкурсах и выставках научных работ, научных конференциях, а также публикация результатов НИРС*.

В связи с этим (как показывает и опыт работы ряда российских вузов) целесообразным является *совмещение различных организационных форм НИРС* – например, проведение конкурса научных докладов во время студенческой научной конференции, организация выставки студенческих научных работ в ходе проведения конкурса на лучшую студенческую научную работу и т.п. Это позволит более концентрированно и эффективно использовать имеющиеся у университета ресурсы для достижения более высоких результатов в области организации НИРС (различные положения о студенческих научных конференциях в ТУСУР).

Кроме того, важным фактором, способствующим повышению результативности НИРС, является *тщательное документальное сопровождение* всех проводимых в этой сфере мероприятий – от стадии планирования до этапа подготовки отчета. Только при соблюдении этого условия лица, ответственные за организацию научной работы студентов, могут быть уверенными, что при подведении итогов работы отдельных структурных подразделений вуза и университета в целом показатели НИРС носят обоснованный, документально зафиксированный характер. В связи с этим от кураторов, ответственных за НИРС на межфакультетских кафедрах требуются знания и умения в области не только непосредственно организации НИРС, но и оформления необходимой сопровождающей этот процесс документации

2 Лабораторный практикум

2.1 Общие правила работы в лаборатории

Для успешного выполнения лабораторных работ каждый работающий в лаборатории обязан содержать свое место в чистоте и порядке; работать в лаборатории можно только в халатах. В лаборатории запрещается снимать и развешивать верхнюю одежду, громко разговаривать. Звуковые сигналы сотовых телефонов во время занятий должны быть отключены. Приступая к работе, необходимо ознакомиться с устройством приборов и аппаратов, их принципом действия, используя для этого методическое пособие, учебник и конспект лекций, знать свойства применяемых веществ и методы безопасной работы с ними. Можно пользоваться только реактивами, имеющими этикетки и стоящими на полке рабочего стола. Если реактива нет, необходимо обратиться к лаборанту. Излишек взятого реактива не возвращать в посуду, из которой он был взят, а перенести в специальную емкость. По окончании работы следует убрать свое рабочее место, выключить приборы, которые Вы использовали, сдать рабочее место лаборанту.

Правила техники безопасности

1. Запрещается пробовать на вкус химические вещества.
2. Щелочи, кислоты и другие ядовитые вещества необходимо набирать в пипетку только при помощи резиновой груши или шприца во избежание химических ожогов полости рта или отравления.
3. При взвешивании сыпучих веществ применять тарированные часовые стекла; химические вещества нельзя оставлять на весах.
4. При взбалтывании растворов в колбах или пробирках необходимо закрывать их пробкой.
5. При нагревании жидкостей пробирку следует держать отверстием в сторону от себя и соседей по работе.
6. Во избежание ожогов от брызг и выбросов не наклоняться над сосудом, в котором кипит или налита какая-либо жидкость.
7. При переносе сосудов с горячими жидкостями держать их обеими руками: одной поддерживать дно, другой - верхнюю часть; руки от ожога предохранять полотенцем, которым обертывают сосуд.
8. При работе с горячими и легковоспламеняющимися веществами (эфир, спирты, бензин и т.д.) нельзя нагревать их на открытом огне или сетке.
9. При определении запаха вещества не следует делать глубокого вдоха, а лишь движением руки направлять к себе воздух.
10. Концентрированию серную кислоту следует приливать в воду тонкой струей при непрерывном перемешивании.
11. Химические стаканы, колбы из обычного стекла нельзя нагревать на

голом огне без асбестовой сетки. Категорически запрещается использовать посуду, имеющую трещины или отбитые края.

12. Исползованную химическую посуду и приборы, содержащие кислоты, щелочи и другие едкие вещества, нужно освобождать от остатков и тщательно мыть. Прежде чем слить в раковину, едкие вещества надо нейтрализовать.

13. При мытье химической посуды запрещается работать с хромовой смесью без резиновых перчаток и защитных очков, а также прорезиненного фартука.

14. Нельзя оставлять без присмотра работающие установки, включенные электронагревательные приборы, газовые горелки.

15. При обнаружении дефектов в приборах немедленно сообщать преподавателю, учащимся запрещается устранять неисправности.

16. Если разбит ртутный термометр или электрод, содержащий ртуть (о случившемся немедленно сообщить лаборанту), следует капли ртути собрать амальгамированными пластинками из белой жести или меди. После удаления капель ртути необходимо залить место ее разлива 20 %-ным раствором FeCl_3 .

17. Во избежание отравлений категорически запрещается принимать пищу в химических лабораториях.

18. Органические вещества, использованные в работе, нельзя выливать в канализацию. Их сливают в специальную емкость, имеющуюся в лаборатории.

19. Категорически запрещается выносить реактивы за пределы лаборатории.

Оказание первой помощи

1. При термических ожогах осторожно обнажить обожженный участок и закрыть сухой асептической повязкой. Обожженный участок нельзя как-либо очищать и мочить водой, этиловым спиртом, H_2O_2 или смазывать мазью.

2. При химических ожогах промыть обожженное место большим количеством проточной воды (10–15 мин), в случае кислых реагентов – раствором бикарбоната натрия (2 %-ным), а в случае щелочных – разбавленным раствором борной или уксусной кислот.

3. При порезах стеклом: а) промыть рану можно только в случае попадания в нее едких или ядовитых веществ, в остальных случаях, даже, если в рану попал песок, ржавчина и т. п., промывать ее водой нельзя; б) нельзя смазывать рану мазями; перед наложением повязки смазать настойкой иода участок вокруг раны; в) удалять из раны мелкие осколки стекла может только врач.

4. При отравлении химическими веществами немедленно вызвать врача и одновременно приступить к оказанию первой помощи – если яд попал внутрь – вызвать рвоту, дать противоядие.

В лаборатории должен быть список веществ, вызывающих отравления, и применяемые противоядия.

В лаборатории должна быть аптечка с набором медикаментов.

2.2 Протолитометрия (кислотно-основное титрование)

Данный метод основан на протолитической реакции в водном растворе: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$. Реакция протекает между веществами с кислотными и основными свойствами, в соответствии с природой титранта методы протолитометрии делятся на:

- Ацидиметрию (титрант – кислота, от латинского «acid» кислота),
- Алкалиметрию (титрант – щелочь, от латинского «alcaly»).

В качестве *титранта* выступает раствор с известной концентрацией. Растворы, применяемые в протолитометрии, не имеют окраски, в связи с чем, для визуального фиксирования конечной точки титрования (точки эквивалентности) применяют кислотно-основные индикаторы, называемые также рН-индикаторы. Они представляют собой органические кислоты и основания, изменение окраски которых зависит от рН среды. Молекулярная и ионная формы индикаторов имеют различную окраску. Кроме того, изменение окраски связано с таутомерией молекул индикатора. Существуют одноцветные индикаторы - бесцветные в кислой среде и окрашенные в щелочной (фенолфталеин) и двухцветные (метилоранжевый), характеризующейся различной окраской в кислых и щелочных растворах. Каждый индикатор характеризуется интервалом перехода окраски – интервалом значений рН, внутри которого индикатор изменяет окраску, за его пределами преобладает одна из форм индикатора. Интервал перехода окраски (ΔpH) рассчитывают по формуле:

$$\Delta \text{pH} = \text{p}K_i \pm 1, \quad (2.1)$$

где $\text{p}K_i = -\lg K_i$; K_i – константа ионизации индикатора.

Интервал перехода окраски зависит о природы индикатора и его свойств. Чем меньше интервал перехода окраски, тем ценнее индикатор. Значение рН, при котором заканчивается титрование в присутствии данного индикатора, называется показателем титрования (рТ). Изменение окраски происходит, как правило, при равных значениях концентраций молекулярной и ионной форм индикатора, поэтому во многих системах $\text{pT}=\text{p}K$.

Требования к кислотно-основным индикаторам:

- резко различная окраска при близких значениях рН;
- минимальный интервал изменения окраски;
- контрастный переход окраски;
- стабильность окраски индикатора;
- обратимость изменения окраски.

В экологической практике наиболее применим метод алкалиметрии (метод количественного определения содержания щёлочи).

Контрольные вопросы

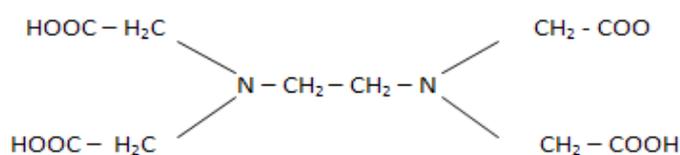
1. Что называется массовой долей раствора?
2. Что показывает молярная концентрация эквивалента вещества?
3. Что называется рН-индикаторами? Какие к ним предъявляются требования?
4. Как рассчитать массу навески титруемого вещества по результатам титрования?

2.3 Комплексометрия

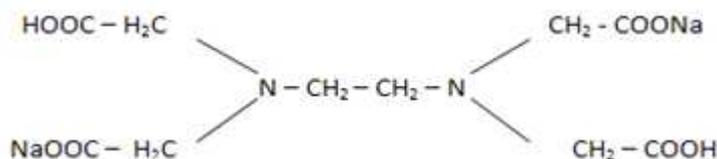
Комплексометрия – титриметрический метод анализа, основанный на взаимодействии металлов с моно- или полидентатными лигандами с образованием комплексных соединений. Для решения аналитических задач в комплексометрии в качестве титрантов применяют, как правило, полидентатные органические реагенты, так как только при этом можно получить четкий скачок на кривой титрования и зафиксировать точку эквивалентности.

Метод титрования с применением полидентатных органических реагентов (комплексонов) называется комплексометрией. Начало применению комплексонов как аналитических реагентов положил швейцарский химик Г. Шварценбах (1945 г.) Комплексоны относятся к классу полиаминополикарбоновых кислот. Эти соединения называют «хелатоны» (США), «трилоны» (Германия), «коплексоны» (Россия).

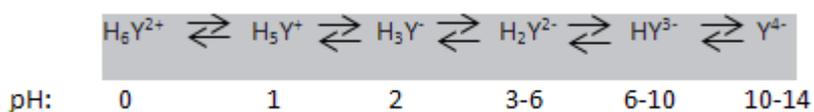
Наибольшее распространение и применение в анализе среди комплексонов получили комплексон II (ЭДТУ) – этилендиаминтетрауксусная кислота



и хорошо растворимая в воде двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты – комплексон III (ЭДТА)



Лиганд комплексонов обычно обозначают Y (с соответствующим зарядом и степенью соотношения протонирования):



Особенности строения комплексонов:

3) Независимо от степени окисления металла, комплексонаты характеризуются одинаковым составом 1:2. Ступенчатое комплексообразование отсутствует. Поэтому эквиваленты металлов, как и комплексонатов, равны 1.

4) Комплексонаты хорошо растворимы в воде, растворы их бесцветны.

Реакция комплексообразования сопровождается изменением рН вследствие накопления протонов:



Изменение рН влияет на устойчивость комплексонатов: с увеличением рН устойчивость комплексонатов повышается. Поэтому Me^{2+} определяют в щелочной или нейтральной среде, Me^{3+} и Me^{4+} – в кислой среде. При выборе условий титрования раствора соли определенного металла необходимо учитывать константу β , которая прямо зависит от рН.

Растворы, содержащие Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , титруют при рН 9–10 в присутствии аммонийной буферной смеси.

Особенность комплексонометрического титрования состоит в том, что в одной пробе без предварительного разделения можно отдельно определять катионы различных металлов, варьируя условия с помощью буферных растворов. Несколько металлов в растворе можно определять при условии, если константы устойчивости их комплексонатов отличаются более, чем на четыре порядка ($\beta_1/\beta_2 \geq 10^4$). При этом для титрования раствора соли каждого катиона должен быть свой индикатор.

Для визуального фиксирования точки эквивалентности в комплексометрии применяются металлоиндикаторы – органические соединения, изменение окраски которых зависит от концентрации ионов металла в растворе. Металлоиндикаторы с ионами титруемого металла образуют окрашенные комплексы.

Требования к металлоиндикаторам:

1) Индикатор должен образовывать достаточно устойчивый комплекс с ионами металла в соотношении $\text{Me}^{n+} : \text{Ind} = 1:1$.

2) Комплексное соединение металла с индикатором должно быть менее прочным, чем комплексонат данного металла: $\beta(\text{MeInd}) \ll \beta(\text{MeY}^{2-})$.

3) Комплекс MeInd должен быть кинетически подвижным и быстро разрушаться при действии комплексона III.

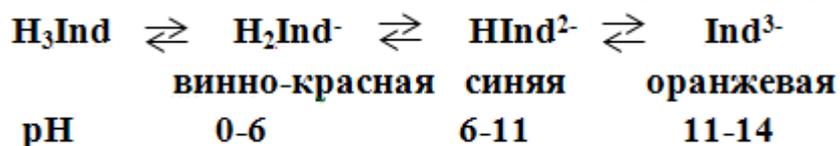
4) Окраска комплекса MeInd должна отличаться от собственной окраски металлоиндикатора. Переход окраски должен быть контрастным.

Металлоиндикаторы, как правило, являются многоосновными кислотами и в зависимости от рН могут существовать в различных формах, окраска которых зависит от реакции среды. Интервал перехода окраски индикатора рассчитывают по уравнению:

$$\Delta p\text{Me} = \lg\beta(\text{MeInd}) \pm 1. \quad (2.2)$$

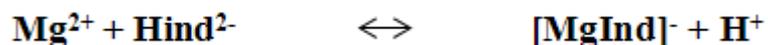
Наибольшее применение в анализе среди металлоиндикаторов получил эриохромовый черный Т. Он образует комплексные соединения с ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и другими красного и фиолетового цвета.

Индикатор в зависимости от pH изменяет форму и окраску.



Механизм изменения окраски эриохромового черного Т в слабощелочной среде состоит в следующем:

– К анализируемой пробе, содержащей ионы определяемого металла, добавляют индикатор. При этом раствор приобретает винно-красную окраску в следствие образования комплекса металла с индикатором:



H^+ связывается основанием аммонийного буферного раствора.

– Окрашенный раствор титруют раствором комплексона III. Комплекс $[MgInd]^-$ разрушается вследствие образования комплексона магния. Окраска раствора в точке эквивалентности становится синей благодаря выделению индикатора в свободном виде:



Способы комплексонометрического титрования:

1. **Прямое титрование.** Применяется для определения содержания солей металлов в пищевых продуктах, питьевой, природной и сточной воде промышленных предприятий, в почвах (таблица 2.2). Надежный способ определения жесткости воды. Титрант – раствор комплексона III.

2. **Обратное титрование.** Применяется для определения солей металлов, когда трудно подобрать индикатор или при медленном взаимодействии ионов металла с титрантом. К анализируемому раствору добавляют избыток титрованного раствора комплексона III, не вступивший в реакцию остаток ЭДТА титруют раствором $MgSO_4$.

3. **Косвенное титрование.** Применяется для определения анионов (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$ и другие). Анионы из раствора осаждают титрованным раствором соли металла, избыток которого затем оттитровывают раствором комплексона III.

Комплексонометрическое титрование

Определяемый ион	Индикатор	pH	Изменение окраски
Прямое титрование			
Mg^{2+}	Эриохромовый черный	8-10	Винно-красная → синяя
Ca^{2+}	Мурексид	12-13	Красная → фиолетовая
	Арсеназо I	10	Фиолетовая → оранжевая
Cu^{2+}	Мурексид		Оранжевая → Фиолетовая
Fe^{3+}	Ксиленоловый оранжевый	1-2	Красная → желтая
Обратное титрование			
Cd^{2+}, Zn^{2+}	Эриохромовый черный Г		Винно-красная → синяя
Al^{3+}	Дитизон		Зеленая → красная
Fe^{3+}, Sn^{4+}	Пирокатехиновый фиолетовый		Синяя → желтая
Косвенное титрование			
SO_4^{2-} (в виде $BaSO_4$)	Эриохромовый черный Г	10-12	Винно-красная → синяя
PO_4^{3-} (в виде $MgNH_4PO_3$)		9-10	

Контрольные вопросы

1. На чем основан метод комплексометрии?
2. В чем особенность строения комплексонов?
3. В чем особенность применения индикаторов в методе комплексонометрии? В чем состоит механизм изменения их окраски?
4. Присутствие каких ионов обуславливает жесткость воды?
5. Какие способы титрования приняты в комплексонометрии?

2.4 Фотоэлектроколориметрия

Фотоэлектроколориметрия основана на поглощении света определяемым веществом в видимой области спектра (400–760 нм); это разновидность молекулярно-абсорбционной спектроскопии.

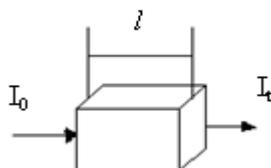


Рисунок 2.1 – Пример фотоэлектроколориметрии

Поток света с интенсивностью I_0 , проходящий через светопоглощающий раствор с толщиной l , частично рассеивается, преломляется, но большая его часть поглощается; из раствора выходит поток I_t , интенсивность которого меньше I_0 (рисунок 2.1).

Светопоглощение описывается законом Бугера-Ламберта (первый закон светопоглощения). Слои одинаковой толщины при прочих равных условиях поглощают равную долю падающего монохроматического излучения:

$$\lg(I_0/I_t) = -k \cdot l, \quad (2.3)$$

где k – коэффициент светопоглощения; знак «–» указывает на уменьшение светового потока.

Закон Бера (второй закон светопоглощения) описывает зависимость светопоглощения от концентрации раствора:

$$k = k' \cdot c, \quad (2.4)$$

где c – концентрация раствора, моль/дм³; k' – коэффициент светопоглощения.

Для решения аналитических задач применяется основной (объединенный) закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера. Количество электромагнитного излучения, поглощенное раствором, пропорционально концентрации поглощающих частиц и толщине слоя:

$$\lg(I_0/I_t) = -k' \cdot l \cdot c. \quad (2.5)$$

Величина $\lg I_0/I_t$ называется абсорбцией или оптической плотностью (A).

Основной закон светопоглощения принимает форму:

$$A = k \cdot l \cdot c. \quad (2.6)$$

Если концентрация раствора выражена в моль/дм³, а толщина поглощающего слоя в см, тогда коэффициент $k = \epsilon$, и основной закон светопоглощения имеет вид:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c, \quad (2.7)$$

где ϵ – молярный коэффициент светопоглощения, дм³/(моль*см).

Молярный коэффициент светопоглощения – мера чувствительности фотометрических методов. Чем больше ϵ , тем выше чувствительность метода, тем меньшую концентрацию вещества можно определить.

Физический смысл ϵ : $\epsilon = \operatorname{tg} a$, где a – угол наклона градуировочного графика.

Факторы, влияющие на: ϵ

- природа вещества; хромофорные и ауксохромные группировки увеличивают ϵ ;
- природа растворителя;
- природа фотометрического реагента – вещества, которое вступает в стехиометрическую реакцию с определяемым ионом и образует окрашенное соединение;
- реакция среды (рН раствора);
- длина волны λ , зависимость $\epsilon = f(\lambda)$ описывается кривой распределения Гаусса и называется спектром поглощения раствора;
- температура.

Молярный коэффициент светопоглощения *не зависит* от концентрации и толщины поглощающего слоя.

Анализ состоит из следующих стадий:

– Переведение анализируемого вещества в раствор и отделение при необходимости мешающих компонентов. Фотометрируемый раствор должен быть истинным во всем диапазоне определяемых концентраций.

– Анализируемый раствор должен обладать сильным селективным поглощением, т.е. быть окрашенным. Если раствор не имеет собственной окраски, его переводят в окрашенную форму, применяя фотометрический реагент. Его подбирают так, чтобы молярный коэффициент светопоглощения окрашенной формы вещества был по возможности большим, а условия анализа (рН раствора, температура, природа растворителя) – как можно проще.

– Готовят раствор сравнения – растворитель, содержащий все компоненты анализируемого раствора, кроме определяемого вещества.

– Изучают спектральную характеристику раствора; по максимальному светопоглощению выбирают оптимальную длину волны света λ и светофильтр; окраска светофильтра должна дополнять окраску анализируемого раствора до белой (таблица 2.3).

Таблица 2.3

Области поглощения видимого света

Окраска раствора	Область поглощения, нм	Дополнительная окраска
Желто-зеленая	400–450	Фиолетовая
Желтая	450–500	Синяя
Красная	500–550	Зеленая
Синяя	550–590	Желтая
Сине-зеленая	590–650	Оранжевая
Зеленая	650–750	Красная

– Для выбора оптимальной толщины поглощающего слоя (длины кюветы) проверяют выполнение закона Бугера – Ламберта. В наборе к фотометрическим приборам имеются кюветы с толщиной поглощающего слоя от 1 до 50 мм. При выборе толщины слоя учитывают диапазон значений A , для которых относительная погрешность измерения минимальна (0,5–1,0 %): $0,1 < A < 0,8$. Оптимальная оптическая плотность: $A=0,45$.

– Выбирают интервал концентраций, при которых соблюдается закон Бугера-Ламберта-Бера. Для раствора с минимальной концентрацией, помещенного в выбранную кювету, величина A должна быть не менее 0,1; для раствора с максимальной концентрацией $A \leq 0,8$. Растворы, не удовлетворяющие таким требованиям, исключают из серии стандартных. Измеряют оптическую плотность стандартных растворов и строят градуировочный график.

– В идентичных условиях измеряют оптическую плотность анализируемого раствора и по градуировочному графику находят концентрацию определяемого вещества в растворе.

Измерения выполняют на фотоэлектроколориметре. Измеряемые величины – оптическая плотность A и светопропускание $T, \%$. Они связаны соотношением

$$A = -\lg T, \quad \text{где } T = I_t/I_0 \cdot 100.$$

Устройство фотоэлектроколориметра. Фотоэлектроколориметр необходимо включить в сеть за 10–15 мин до выполнения измерений.

Общий принцип работы. Световой поток от источника 2, отражаемый рефлектором 1, проходит через диафрагму 3 и попадает на систему светофильтров (рисунок 2.2).

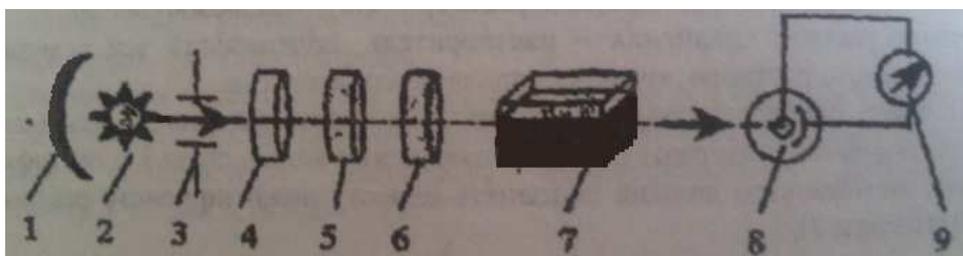


Рисунок 2.2 – Схема фотоэлектроколориметра: 1 – рефлектор; 2 – источник света; 3 – диафрагма; 4, 5 и 6 – теплозащитный, нейтральный и цветной светофильтры; 7 – кювета с анализируемым раствором; 8 – фотоэлемент; 9 – микроамперметр

Теплозащитный фильтр 4 поглощает инфракрасные (тепловые) лучи, нейтральный светофильтр 5 поглощает ультрафиолетовое излучение. Цветной фильтр 6 преобразует полихроматический свет в монохроматический и выделяет узкий участок спектра с определенной длиной волны. Монохроматический свет попадает в кювету 7 с раствором, при этом часть света поглощается. Прошедший через раствор свет поступает на фотоэлемент 8, где энергия света преобразуется в электрическую. Аналитический сигнал изменяют микроамперметром 9.

Отклонение стрелки микроамперметра пропорционально интенсивности прошедшего через анализируемый раствор света.

В ячейке кюветодержателей не должны проливаться растворы из кювет. После окончания работы кюветы следует вымыть, прибор отключить, ячейки кюветодержателей протереть насухо.

По нижней шкале прибора измеряют оптическую плотность ($A = 0 \div 2$), по верхней - светопропускание раствора ($T = 0 \div 100\%$).

Контрольные вопросы

1. На чем основан фотометрический метод анализа?
2. Какие оптические явления происходят при прохождении света через окрашенные растворы?
3. Как формулируются первый и второй законы светопоглощения?

4. Какова формулировка и графическая интерпретация основного закона светопоглощения?

5. Какие параметры влияют на величину ϵ ?

2.5 Хроматографические методы анализа

Хроматографические методы разделения, идентификации и количественного определения основаны на различных скоростях движения отдельных компонентов в потоке подвижной фазы (ПФ) вдоль слоя неподвижной фазы (НФ), причем анализируемые вещества находятся в обеих фазах. Эффективность разделения достигается за счет многократно повторяющихся циклов сорбция – десорбция. При этом компоненты по-разному распределяются между ПФ и НФ в соответствии с их свойствами, в результате происходит разделение.

Преимущества хроматографических методов:

- возможность разделения близких по свойствам веществ;
- высокая эффективность разделения, экспрессность, воспроизводимость, универсальность, возможность автоматизации;
- возможность идентификации соединений и значений их физико-химических свойств;
- высокая чувствительность, широкий предел определяемых концентраций веществ;
- возможность сочетания с другими физико-химическими методами анализа;
- применимость для контроля и автоматического управления технологическими процессами.

Классификация хроматографических методов (рисунок 2.3) осуществляется по различным параметрам: агрегатному состоянию фаз и анализируемых веществ, механизму разделения, способу и целям проведения процесса, аппаратурному оформлению и другим.



Рисунок 2.3 – Классификация хроматографических методов анализа

Выбор хроматографического метода для решения конкретной задачи зависит от природы анализируемых веществ, их агрегатного состояния, физических и химических свойств.

Ионообменная хроматография – метод разделения и анализа веществ, основанный на эквивалентном обмене ионов анализируемой смеси и ионообменника (ионита). Происходит обмен ионами между фазами гетерогенной системы. Неподвижной фазой являются иониты; подвижной, как правило, вода, так как этот элемент обладает хорошими растворяющими и ионизирующими свойствами. Соотношений концентраций обменивающихся ионов в растворе и в фазе сорбента (ионита) определяется ионообменным равновесием.

Иониты – полимеры природного и синтетического, органического и минерального происхождения, содержащие ионогенные структуры. Иониты имеют разветвленную матричную структуру, в состав которой входят фиксированные ионы. В зависимости от заряда иона матрица имеет положительный или отрицательный заряд, который компенсируется подвижными противоионами.

Наличие в матрице фиксированных ионов (гидрофильных групп) определяет основное физическое свойство катионов ионитов – способность матрицы к набуханию. При этом объем ионообменника увеличивается в несколько раз. В соответствии со свойствами и природой иониты классифицируются на следующие группы:

1. Катиониты – в состав матрицы входят фиксированные ионогенные группы кислотного характера: $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{COO}^-$ и другие; проивоионы – H^+ ; Na^+ , K^+ и другие. Например, катионит КУ-2 – это сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола – RSO_3H в Н-форме, где R – матрица полимера. На катионите протекают гетерогенные реакции катионного обмена: Элюат (раствор, выходящий из колонки) – раствор кислоты.

2. Аниониты – в составе матрицы находятся фиксированные аммонийные основания: $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$, $\equiv\text{NH}^+$ и другие; протоны OH^- , Cl^- и другие. Например, анионит АН-1 имеет формулу RNH_2OH в ОН-форме.

На анионите протекает реакция обмена анионитами: Элюат – раствор щелочи.

3. Амфолиты – содержат одновременно группы кислотного и основного характера. На этих смолах протекают реакции обмена катионами и анионами: Элюатом является элюент (вода).

Перед анализом ионит переводят в активную (рабочую) форму: катионит в форму в Н-форму, анионит в ОН-форму. Для этого через колонку пропускают раствор кислоты или щелочи соответственно.

После ионообменной реакции элюат анализируют титриметрическим, электрохимическим, спектральным и другими методами.

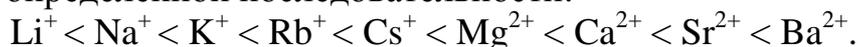
Способность ионитов к ионному обмену количественно определяется обменной емкостью.

Полная динамическая обменная емкость – количество моль-эквивалентов иона, поглощаемого 1 г сухого ионита (весовая емкость, моль-экв/кг) или 1 см³ набухшей смолы (обменная емкость, моль-экв/см³).

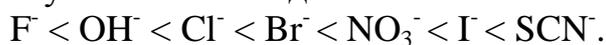
Применение в анализе ионообменников позволяет проводить разделение и селективное определение ионов в смеси. Хроматографическое разделение ионов основано на их различной сорбционной способности по отношению к иониту. Экспериментально установлены ряды сродства ионов к ионообменникам. Для ионов с различными зарядами сорбционная способность возрастает с повышением заряда:



Ионы с одинаковым зарядом на сильнокислотных катионитах сорбируются в определенной последовательности:



Ряды селективности установлены и для анионообменников:



Для достижения селективности разделения ионов выбирают подходящую подвижную фазу и условия анализа (рН, концентрация, ионная сила и состав раствора).

Подготовка хроматографической колонки. Взвешивают [(10–15) ± 1] г ионообменной смолы, помещают в химический стакан, приливают дистиллированную воду так, чтобы она полностью покрыла слой смолы, и оставляют набухать на 5–6 часов. Набухшую ионообменную смолу помещают в хроматографическую колонку, предварительно заполненную на 1/3 дистиллированной водой (рисунок 2.4).

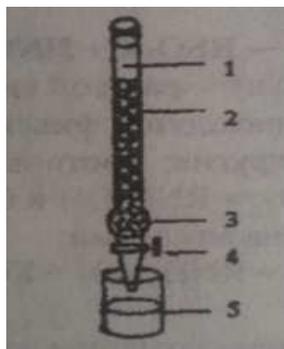


Рисунок 2.4 – Ионообменная колонка: 1 – стеклянная трубка; 2 – ионит; 3 – стеклянная вата или синтетическое волокно (дренаж); 4 – кран или зажим; 5 – стакан с элюатом

Перед анализом ионообменник переводят в активную Н-форму, анионообменник в ОН-форму или С1-форму. Для этого через колонку пропускают 100–200 см³ раствора хлористоводородной кислоты (для подготовки катионита) или раствора гидроксида натрия (для перевода анионита в ОН-форму) с концентрацией 1,0 моль/дм³ со скоростью 1–2 капли/с. Катионит отмывают от избытка кислоты дистиллированной водой (200–300 см³) со скоростью пропускания 2–5 капли/с. Анионообменник

активируют пропусканьем 150 см^3 раствора хлорида аммония с массовой долей 1,5%.

Готовность смолы к работе проверяют, измеряя рН раствора, вытекающего из колонки (индикатор – метиловый оранжевый или фенолфталеин). Ионит промывают до желтой окраски метилового оранжевого или до обесцвечивания фенолфталеина. Каждую последующую порцию жидкости приливают после того, как уровень предыдущей почти достигает уровня ионита. Следят, чтобы над слоем ионообменника постоянно находилась жидкость. После промывания ионита закрывают кран, оставляют воду в колонке.

После каждого анализа ионообменную смолу регенерируют, восстанавливая ее активную форму. Для регенерации ионообменников проводят обратную ионообменную реакцию, пропуская через катионит раствор кислоты, через анионит – раствор щелочи. Таким образом, ионообменные смолы служат много циклов. В анализе экологических объектов метод ионообменной хроматографии применяется для решения следующих задач: концентрирование металлов с последующим анализом полярографическим, фотоколориметрическим или другими методами; эта операция заменяет трудоемкую стадию минерализации пробы; концентрирование и определение органических кислот и солей хроматографическими методами; определение суммарного содержания катионитов и анионитов; деминерализация (деионизация) пищевых продуктов, при которой удаляются электролиты; хроматографическое разделение отдельных ионов и соединений, основанное на их различном сродстве к ионитам.

2.6 Гравиметрические методы анализа

Гравиметрический анализ основан на точном измерении массы определяемого вещества в химически чистом состоянии или вещества, в которое переводится определяемое с точно известным постоянным составом. В гравиметрическом анализе используют как химические реакции, так и физические процессы – отгонку, высушивание и другие, именно поэтому выделяют методы выделения, отгонки, осаждения. Наиболее часто применяется методы осаждения, при которых определяемое вещество переводят в осадок при взаимодействии с реактивом, осадок высушивают, прокаливают и взвешивают. Для анализа методами осаждения пригодны реакции с образованием осадков труднорастворимых электролитов с $\text{ПР} < 10^{-12}$ (состав 1:2), $\text{ПР} < 10^{-20}$ (состава 2:3) и т.д. При выполнении гравиметрического анализа проводят ряд аналитических операций: отбор средней пробы, расчет и взятие навески, перевод навески в раствор, осаждение (получение осаждаемой формы определяемого вещества), фильтрование, промывание, высушивание, прокаливание с целью получения гравиметрической формы и высушивание ее. Для проведения анализа в оптимальных условиях предварительно выполняют расчет навесок (в г или

см³) анализируемого вещества и осадителя, числа промываний осадка, производят выбор осадителя и промывной жидкости. Данный анализ можно выполнить способами отдельных навесок и пипетирования. В первом случае навеску, необходимую для единичного определения, растворяют в определенном объеме растворителя и проводят осаждение. Во втором – навеску растворяют в мерной колбе, а для анализа отбирают аликвотную часть.

Отбор пробы. Предварительно отбирают генеральную пробу, которую уменьшают до размеров лабораторной, например, квартованием. Квартование проводят следующим образом: куски первичной пробы сначала измельчают, перемешивают и раскладывают ровным слоем в виде квадрата. Затем квадрат делят по диагонали на четыре части, две противоположные отбрасывают, а две остальные снова перемешивают и подвергают квартованию до получения около 25 г пробы. Из этого однородного материала берут навеску для анализа.

Расчет навески определяемого и анализируемого вещества. Для расчета навески необходимо знать примерное содержание определяемого вещества в исследуемой пробе, а также форму получаемого осадка (кристаллическую или аморфную) и ожидаемую массу гравиметрической формы вещества. Для кристаллических осадков ожидаемая масса гравиметрическая форма должна быть примерно 0,5 г для аморфных – 0,1 г. навеску сухого определяемого $a_{\text{опр}}$ для единичного определения рассчитывают по формуле:

$$a_{\text{опр}} = (0,1; 0,5) F, \quad (2.8)$$

где 0,5 F – ожидаемая масса гравиметрической формы в случае кристаллических, 0,1 – аморфных осадков, F – аналитический (гравиметрический) фактор или множитель есть отношение произведений молярных масс определяемого вещества и его гравиметрической формы на стехиометрические коэффициенты:

$$F = mM_{\text{опр}}/nM_{\text{гр. ф.}} \quad (2.9)$$

Значения F или вычисляют. Или берут из справочных таблиц. Если анализируемое вещество помимо определяемого содержит еще какие-либо другие, то навеску рассчитывают по формулам:

$$a_A = 0,5F100/C, \quad a_A = 0,1F100/C, \quad (2.10)$$

где C – примерное содержание определяемого вещества в анализируемом, %.

Если анализируемое вещество – жидкость, то расчет необходимого объема его (см³) проводят по формулам:

$$V_A = 0,5F100/\rho C, \quad V_A = 0,1F100/\rho C, \quad (2.11)$$

где ρ – плотность, C – примерное содержание определяемого вещества в анализируемом, %.

Растворение навески. Навеску переводят в раствор в зависимости от способности вещества растворяться в воде, кислотах, щелочах, органических растворителях и т.д., а также на холоде и при нагревании.

Расчет навески осадителя. Расчет проводят с учетом навески определяемого вещества, агрегатного состояния осадителя (B) и уравнения

реакции их взаимодействия. Навеску сухого осадителя a_B^* рассчитывают (в г) по формуле:

$$a_B = 1,5a_{\text{опр}} m M_a / n M_{\text{опр}} \quad (2.12)$$

где 1,5 – коэффициент, определяющий избыток осадителя.

Если осадитель – жидкость, то объем ее (в см^3) рассчитывают по формуле:

$$V_B = a_B 100 / \rho C, \quad (2.13)$$

где C – концентрация осадителя, %.

Осаждение труднорастворимых электролитов. Труднорастворимые электролиты в зависимости от природы могут образовывать как кристаллически (крупно- и мелкокристаллические), так и аморфные (рыхлые, плотные) осадки. Наиболее удобны для целей анализа крупнокристаллические и плотные аморфные осадки, так как они лучше фильтруются, промываются и меньше соосаждают примеси. Процесс осаждения проводят соблюдая условия получения чистых более крупных кристаллов или плотных аморфных осадков. Кристаллические осадки получают из разбавленных (0,1 н.) горячих ($70-80^\circ\text{C}$) растворов анализируемых веществ и осадителей. Раствор осадителя прибавляют медленно по каплям при непрерывном перемешивании. Помимо осадителя иногда используют вспомогательные вещества, также способствующие образованию более крупных кристаллов. Для укрупнения частиц осадка проводят так называемое «созревание»: осадок вместе с раствором над ним выдерживают определенное время на водяной бане или в сушильном шкафу при $60-70^\circ\text{C}$ и периодическом перемешивании. После созревания проводят фильтрование и промывание осадка.

Аморфные осадки получают из концентрированных ($\sim 0,5-1$ н.) горячих ($70-80^\circ\text{C}$) растворов. Осадитель прибавляют быстро, а за ним, для уменьшения соосаждения примесей осадком, определенный объем горячей дистиллированной воды. После этого немедленно фильтруют и промывают осадок.

Выбор осадителя. Выбор проводят по значению растворимости, образованию удобной для анализа формы осадка и способности улетучиваться при прокаливании. Так, для осаждения гидроксидов используют не NaOH , а раствор NH_3 , а для осаждения Ba^{2+} -ионов – серную кислоту, а не фосфорную и т.д.

Выбор промывной жидкости. В качестве промывной жидкости чаще всего используют дистиллированную воду с добавлением различных веществ, понижающих растворимость осадка или препятствующих его пептизации (NH_4NO_3 , HCl) и улетучивающихся при прокаливании. Иногда используют теплую дистиллированную воду без добавок. Расчет

концентрации примесей, числа промываний и затрачиваемый объем промывной жидкости (V_0) проводят, используя формулы:

$$C_n = (V_y/V_y + V_n)^n C_0, \quad (2.14)$$

$$n = \frac{\lg(C_0/C_n)}{\lg[(V_y + V_n)/V_y]}; \quad V_0 = nV_n, \quad (2.15),$$

где C_0 , C_n – концентрация примесей до и после промывания; V_y – объем жидкости, который удерживается осадком, V_n – объем одной порции промывной жидкости, n – число промываний.

Таблица 2.4

Некоторые реагенты-осадители, применяемые в гравиметрии

Определяемые ионы	Реагент-осадитель*	Форма осаждения
Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺	H ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄	MSO ₄ ⁻
Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺	HCl	AgCl ⁻ , Hg ₂ Cl ₂ ⁻
Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	MC ₂ O ₄ ⁻
Mg ²⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (pH 9)	MgNH ₄ PO ₄ ⁻
Na ⁺	Zn(UO ₂) ₃ (CH ₃ COO) ₉	NaZn(UO ₂) ₃ (CH ₃ COO) ₉ ⁻
K ⁺	HClO ₄	KClO ₄ ⁻
Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺	NH ₄ OH + NH ₄ Cl (pH 9)	M(OH) ₃ ⁻
Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻	AgNO ₃ (pH 1, HNO ₃)	AgX ⁻
Ni ²⁺ , Pd ²⁺	Диметилглиоксим - C ₄ H ₆ (NOH) ₂	[M{C ₄ H ₆ NO(NO ₂) ₂ } ₂] ⁻
Co ³⁺ , Co ²⁺	α-нитрозо-β-нафтол - C ₁₀ H ₆ NO(OH)	[M(C ₁₀ H ₆ N ₂ O ₂) ₃] ⁻
Cu ²⁺ , Fe ³⁺	Купферон - C ₆ H ₅ NNO(OH) ₄ 8-Оксихинолин - C ₉ H ₆ NOH	[M(C ₆ H ₅ NNOO) _n], n=2,3

Фильтрация и промывание осадков. Для фильтрации применяют беззольные фильтры, которые почти не имеют остатка после сжигания. Обычно их масса настолько мала, что ей можно пренебречь. Беззольные фильтры готовят из фильтровальной бумаги промыванием HCl и HF для удаления минеральных веществ. Размер фильтра выбирают таким, чтобы осадок занимал не более половины объема свернутого фильтра, а сам фильтр был ниже края воронки на 0,5–1 см. Воронку с фильтром помещают в кольцо штатива, подставив под нее чистый стакан так, чтобы скошенный конец трубки касался стенки стакана (рисунок 2.5). Жидкость на фильтр сливают по стеклянной палочке, применявшейся ранее для перемешивания в процессе осаждения. Палочку вынимают из стакана и держат в вертикальном положении над воронкой. Нижний конец палочки должен близко подходить к плотной части фильтра, не касаясь его. Осторожно сливают жидкость на фильтр, наполняя 2/3 его вместимости. Палочку каждый раз опускают в

стакан и ждут, пока вся жидкость не отфильтруется, и снова наливают жидкость на фильтр. После перенесения на фильтр всей жидкости проводят промывание осадка. Для этого к осадку приливают небольшой объем промывной жидкости, перемешивают, дают осадку осесть и сливают жидкость по палочке на фильтр. Так поступают 4–5 раз. Затем переносят осадок на фильтр. Частицы осадка, приставшие к стенкам стакана, смывают струей промывной жидкости из промывалки, а затем протирают всю внутреннюю поверхность стакана кусочками беззольного фильтра.

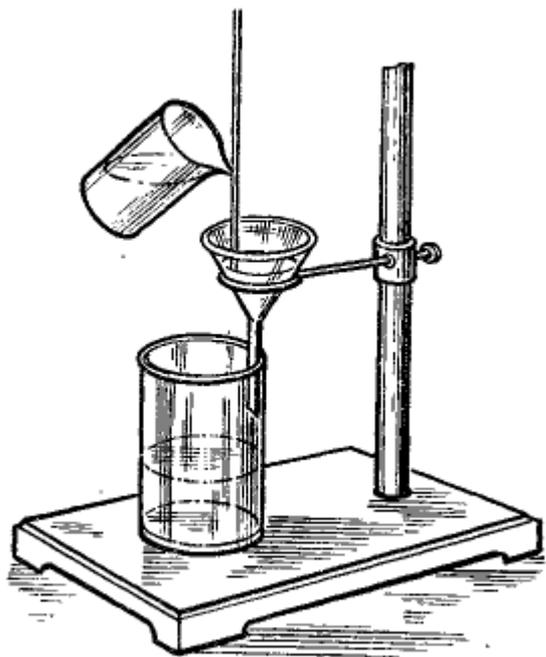


Рисунок 2.5 – Фильтрация через воронку с бумажным фильтром

Высушивание, озоление и прокаливание осадка. Осадок после промывания высушивают при 100 °С в сушильном шкафу, накрыв воронку с осадком листом бумаги, который прокалывают в нескольких местах стеклянной палочкой с острым концом. После высушивания фильтр вынимают из воронки, заворачивают, как показано на рисунке 2.6, помещают в тигель с установленной массой и проводят озоление. Тигель с осадком помещают в фарфоровый треугольник над горелкой, пламя которой уменьшают так, чтобы бумага фильтра не горела, а тлела. После озоления осадок прокаливают в печи при определенной температуре (700–1000 °С) до постоянной массы.

Расчет содержания определяемого вещества. Прокаленный осадок охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Содержание определяемого вещества (в г и %) рассчитывают по формулам:

$$q_{\text{опр}} = m_{\text{гр. ф}} F;$$

$$q_{\text{опр}} = \frac{m_{\text{гр. ф}} F 100}{a_A}; \quad q_{\text{опр}} = \frac{m_{\text{гр. ф}} F 100}{V_A}.$$

(2.16)

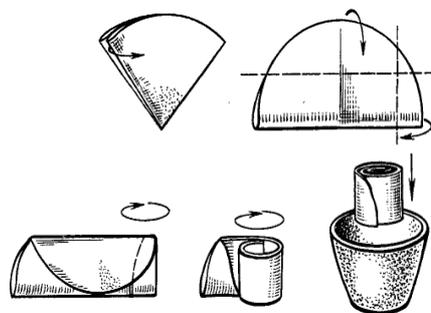


Рисунок 2.6 – Заворачивание фильтра с осадком

Расчетные задачи

1. Рассчитайте навеску соли FeCl_3 , содержащую около 30% Fe, необходимую для анализа на содержание железа методом осаждения с помощью раствора аммиака. *Ответ: 0,233 г.*

2. Какую навеску сплава, содержащего около 70% свинца, надо взять для определения в ней свинца в виде PbSO_4 ? *Ответ: 0,488 г сплава.*

3. Сколько надо взять 5%-ного раствора аммиака (в см^3) с учетом 50%-ного избытка для осаждения гидроксида алюминия из раствора, содержащего 0,9865 г $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 1 дм^3 ? *Ответ: 3,26 см^3 .*

4. Сколько (в см^3) 0,2 н. H_2SO_4 необходимо для осаждения бария из 0,5210 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$? *Ответ: 21,3 см^3 без избытка; 32 см^3 с избытком в 50%.*

5. Какой объем 0,5 н. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ потребуется для осаждения кальция из 0,3289 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$? *Ответ: 5,6 см^3 без избытка; 8,4 см^3 с избытком в 50%.*

6. Сколько раз необходимо промыть осадок вещества порциями промывной жидкости по 5 см^3 , чтобы уменьшить число примесей в 50 раз, если осадок удерживает около 2,3 см^3 ее? *Ответ: 3—4 раза.*

Контрольные вопросы

1. Какова классификация методов гравиметрического анализа?
2. Какие условия необходимо соблюдать при осаждении кристаллических и аморфных осадков?
3. Как рассчитывают гравиметрический фактор?
4. Какие гравиметрические формы имеют осадки: CaCO_3 , $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, AgCl , BaSO_4 , CaC_2O_4 ?

2.7 Электрохимические методы анализа

Эти методы широко используются для анализа питьевой воды, природных и сточных вод и продуктов питания. Любой электрический параметр – потенциал E , сила тока I , сопротивление R , заряд – зависит от состава анализируемого раствора и может служить аналитическим сигналом. В таблице 2.5 приведена классификация электрохимических методов исследования по измеряемому параметру.

Классификация электрохимических методов по измеряемому параметру

Измеряемый параметр	Условия применения	Метод
Потенциал E , В	$I=0$	Потенциометрия
Ток I мкА	$I=f(E)$	Вольтамперометрия
Количество электричества Q , Кл	$I=\text{const}$ или $E=\text{const}$	Кулонометрия
Масса m , г	$I=\text{const}$ или $E=\text{const}$	Электрогравиметрия
Электропроводность	Переменный ток	Кондуктометрия

2.7.1 Потенциометрия

Потенциометрический метод – это метод качественного и количественного анализа, основанный на измерении потенциалов, возникающих между испытуемым раствором и погруженным в него электродом. Данный метод рекомендуется для проведения анализов окрашенных растворов или малых концентраций веществ, для количественного анализа некоторых материалов. Используя потенциометрическое титрование, можно более объективно устанавливать точку эквивалентности, поэтому метод находит широкое практическое применение, особенно в заводских лабораториях и экспресс-анализе. Помимо аналитических целей метод может быть использован для изучения кинетики химических процессов.

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода. Это наблюдается, конечно, лишь тогда когда хотя бы один из участников реакции титрования является участником электродного процесса. Так, например, титрование по методу кислотно-основного взаимодействия может быть выполнено со стеклянным электродом. Определение хлорида – с хлорсеребряным и т.д. Так же, как и в других титриметрических методах, реакции потенциометрического титрования должны протекать строго стехиометрически, иметь высокую скорость и идти до конца.

Главной особенностью потенциометрического титрования является использование различных видов электродов от выбора которых напрямую зависит точность проведенных исследований. Поэтому при проведении титрования надо учитывать некоторые особенности электродов:

- Если есть возможность выбора – предпочтение следует отдавать электродам с наименьшим электрическим сопротивлением, т.к. это позволит снизить электростатические наводки (вызываемые электростатическими полями электромагнитные помехи в электронных цепях от работы

электронных устройств и электрических машин) и сделать измерения более точными, быстрыми и комфортными;

- При анализе щелочных растворов с высоким содержанием ионов натрия следует применять высокоомные электроды;

- Для анализа растворов имеющих повышенную температуру ($>50^{\circ}\text{C}$) предпочтительны высокоомные электроды, т.к. в этих условиях их сопротивление значительно снижается, и они приобретают все положительные свойства низкоомных электродов, но при этом имеют более широкий диапазон измерений и больший ресурс работы.

Классификация потенциометрических методов анализа такова, как и обычного объемного анализа. В ее основу положены типы химических реакций: нейтрализации, осаждения, комплексобразования, окисления – восстановления и т.п.

Кислотно-основное титрование используют для нахождения концентраций сильных кислот и оснований, слабых кислот и их солей во всех случаях, когда использование цветных индикатор затруднено.

Принцип метода осаждения и комплексобразования состоит в получении исследуемых ионов в виде нерастворимых веществ или в виде стойких растворимых комплексных соединений. В этом случае при титровании изменяется концентрация иона металла в растворе. Как индикаторные используют серебряный и ртутный электроды.

Для комплексонометрических титрований может быть использован универсальный электрод $\text{Hg}|\text{HgY}^{2-}$ или $\text{Au}(\text{Hg})|\text{HgY}^{2-}$ где $\text{Au}(\text{Hg})$ – амальгамированное золото; HgY^{2-} – комплекс ртути с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты. С помощью ртутного электрода этого типа могут быть оттитрованы любые ионы, которые образуют с Y^{4-} комплексы с константой устойчивости, не превышающей константу устойчивости ртутного комплекса. Это, например, ионы магния Mg^{2+} , кальция Ca^{2+} , кобальта Co^{2+} , никеля Ni^{2+} , меди Cu^{2+} , цинка Zn^{2+} и др.

Индикаторными электродами в методах потенциометрического титрования, использующих реакции осаждения, служат металлические или мембранные электроды, чувствительные к определяемому иону или иону-осадителю. Практически по методу осаждения могут быть определены катионы серебра, ртути, цинка, свинца, анионы хлора, брома, иода и некоторые другие. Смесь галогенидов, например I^{-} и Cl^{-} , может быть оттитрована без разделения нитратом серебра. Серебряный электрод позволяет фиксировать два скачка в ходе такого титрования. Первый скачок свидетельствует об оттитровывании иодид-иона и может быть использован для расчета содержания этого иона, второй скачок относится к окончанию осаждения хлорид-иона. По второму скачку можно рассчитать суммарное содержание галогенидов или концентрацию хлорид-иона, если концентрация иодид-иона будет известна из данных по титрованию до первого скачка.

При окислительно-восстановительном титровании индикаторными электродами будут индифферентные металлы: платина, палладий и золото. Наиболее часто в потенциометрии используют гладкий платиновый

электрод. Переход потенциала индикаторного электрода от одной окислительно-восстановительной системы к другой сопровождается скачком потенциала и свидетельствует об окончании процесса титрования.

Кривые окислительно-восстановительного титрования могут быть построены в координатах $pH - V$ (титранта) или $E - V$ (титранта), E – потенциал системы, V (титранта) – объем титранта. Кривые титрования первого типа представляют практический интерес, когда имеется индикаторный электрод, чувствительный к данному веществу. Кривые второго типа имеют более общее значение, так как любое окислительно-восстановительное титрование может быть проведено по измерению E с использованием индикаторного электрода из благородного металла.

Постановка задачи.

На примере раствора H_2SO_4 с концентрацией 0.1н проведем потенциометрическое титрование раствором $NaOH$ с концентрацией 0.1н.

Из начальной пробы объемом 200 мл серной кислоты отбираем пробу 30 мл и подвергаем исследованию. В пробирку добавляем по 2 мл $NaOH$ 0.1н и отмечаем изменение pH с помощью pH -метра, отмечаем скачок pH и титруем до 30 мл $NaOH$.

Во втором случае во время скачка прибавляем $NaOH$ по 0.2 мл, что поможет более точно провести измерения.

Результаты измерений заносим в таблицу. По результатам работы строим графики зависимости между pH раствора и $V(NaOH)$.

Приготовление растворов.

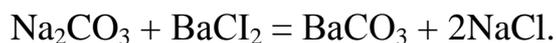
Для проведения потенциометрического титрования необходимо приготовить растворы H_2SO_4 с концентрацией 0,1н и $NaOH$ с той же концентрацией.

Рассмотрим методику их приготовления и стандартизации.

Раствор $NaOH$ нельзя приготовить точно заданной концентрации по точно взятой навеске, так как твердая щелочь всегда содержит воду и карбонаты; следовательно, количество $NaOH$ не будет соответствовать взятой навеске.

Чистый едкий натр в количестве 4г помещают в фарфоровую чашку и растворяют в 50 мл дистиллированной воды. Дают осадку карбоната натрия осесть и осторожно сливают раствор щелочи с осадка в чистую колбу. Если осадка много, лучше отфильтровывать через фильтр Гуча. Добавляют 950 мл свежеперегнанной дистиллированной воды. Полученный раствор будет приблизительно 0,1 н.

Существует другой способ приготовления раствора $NaOH$, не содержащего Na_2CO_3 . Отвешивают на технико-химических весах количество едкого натра, на 50 % больше рассчитанного для приготовления 0,1 н. раствора. Кусочки щелочи помещают в стакан и быстро ополаскивают два раза маленькими порциями воды для растворения карбонатов, покрывающих сверху кусочки едкого натра. Оставшийся едкий натр растворяют в нужном количестве воды. Затем к полученному раствору добавляют несколько миллилитров 2 н. $CaCl_2$ для осаждения иона CO_3^{2-} :



Осадку дают отстояться. Прозрачный раствор NaOH сливают в приготовленную склянку. Вода должна быть свежеперегнанная.

Приготовленный тем или иным способом раствор NaOH необходимо защищать от поглощения диоксида углерода из воздуха. Для этого склянку закрывают пробкой с поглотительной трубкой, заполненной натронной известью.

Определение точной концентрации раствора щелочи ведут по 0,1 н. раствору соляной кислоты. В качестве исходного раствора берут 0,1 н. раствор соляной кислоты, приготовленный из фиксанала. Определение ведут по двум индикаторам: метиловому оранжевому и фенолфталеину.

А. Титрование по фенолфталеину.

Приготовленным раствором щелочи заполняют бюретку емкостью 25 мл. В две конические колбы емкостью 250 мл отбирают пипеткой по 10 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты. К раствору кислоты добавляют 2 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором щелочи до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с.

Результаты титрования записывают и рассчитывают точную нормальность раствора щелочи и титр по соляной кислоте.

$$V(\text{HCl}) = 10 \text{ мл}$$

$$N(\text{HCl}) = 0,1 \text{ н.}$$

$$V_1(\text{NaOH}) = 10,70 \text{ мл}$$

$$V_2(\text{NaOH}) = 10,75 \text{ мл}$$

$$V_{\text{ср}}(\text{NaOH}) = 10,73 \text{ мл}$$

Б. Титрование по метиловому оранжевому.

При титровании с индикатором метиловым оранжевым применяется титрование со «свидетелем». В качестве «свидетеля» применяют 0,1 н. раствор NaCl. Можно применять дистиллированную воду.

В две конические колбы отбирают пипеткой по 10 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты. В третью колбу помещают количество «свидетеля», примерно равное количеству раствора, получающегося в колбе в конце титрования. К раствору кислоты и к «свидетелю» добавляют по 3–4 капли водного раствора метилового оранжевого. Титруют раствором щелочи, пока окраска титруемого раствора не станет такой же, как окраска «свидетеля».

В данном случае титровать вблизи эквивалентной точки надо особенно осторожно, так как здесь легко пропустить точку конца титрования: в нейтральной среде и в щелочной метиловый оранжевый имеет одинаковую окраску.

Поэтому, как только раствор из розового станет оранжевым, раствор щелочи из бюретки надо прибавлять не более чем по одной капле и после каждой капли тщательно перемешивать раствор, сравнивая его окраску с окраской «свидетеля».

Запись и расчеты такие же, как при титровании с фенолфталеином.

Определение точной концентрации раствора щелочи по 0,1 н. раствору щавелевой кислоты.

Готовят 0,1 н. раствор щавелевой кислоты. Навеску 0,6304г щавелевой кислоты отвешивают на аналитических весах и в мерной колбе на 100 мл готовят раствор.

В две конические колбы объемом 250 мл отбирают пипеткой по 10 мл приготовленного раствора щавелевой кислоты. К раствору кислоты добавляют –2 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором щелочи до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с. Результаты титрования записывают и рассчитывают точную концентрацию раствора щелочи. При тщательной работе результаты определений по щавелевой кислоте и соляной с одним индикатором должны давать очень близкие результаты. Более или менее значительные расхождения указывают на допущенную ошибку.

Раствор соляной кислоты можно приготовить из фиксаляков. Если же их нет, то надо приготовить раствор из обычной соляной кислоты. Поскольку соляная кислота вещество довольно летучее, то надо точно установить концентрацию кислоты.

Для приготовления приблизительно 0,1 нормального раствора соляной кислоты 8 мл концентрированной кислоты растворяют в 1 литре дистиллированной воды. Раствор тщательно перемешивают и хранят в закрытом стеклянном сосуде.

Отличным первичным стандартом для кислот является карбонат натрия.

Стандартизация 0,1 н. раствора H_2SO_4

Высушите некоторое количество карбоната натрия, отвечающего по степени чистоты первичному стандарту, в течение 2 ч при 110 °С и охладите в эксикаторе. Взвесьте 0,2–0,25г препарата (с точностью до 0,1 мг), поместите в коническую колбу на 250 мл и растворите приблизительно в 50 мл дистиллированной воды. Добавьте 3 капли бромкрезолового зеленого и титруйте до перехода окраски индикатора из голубой в зеленую. Прокипятите раствор в течение 2–3 мин, охладите до комнатной температуры и закончите титрование.

Установите поправку на индикатор, оттитровав приблизительно 100 мл 0,05М раствора сульфата натрия в присутствии 3 капель индикатора. Вычитите объем холостого опыта из данных титрования.

При нагревании индикатор должен изменить окраску из зеленой в голубую. Если этого не произошло, первоначально был добавлен избыток кислоты. Этот избыток можно оттитровать щелочью при условии, что он будет учтен при вычислении соотношения объемов кислоты и щелочи; в противном случае эту пробу следует отбросить.

2.7.2 Кулонометрия

Электролиз – химическая реакция окисления или восстановления на электроде под действием электрического тока. Для измерения количества прошедшего через ячейку заряда применяются кулонометры или электронные интеграторы. В кулонометре протекает известная реакция с 100 %-ным выходом

по току. Измерение массы образовавшегося в кулонометре вещества позволяет рассчитать прошедший заряд.

Кулонометрический метод анализа использует законы электролиза Фарадея:

1. Количество восстановленного или окисленного в результате электролиза вещества прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.

2. Массы различных веществ, выделенных на электроде при прохождении 1 Кулона электричества, равны их электрохимическим эквивалентам.

Электролиз начинается при определенном напряжении между электродами, называемом потенциалом разложения. Для того чтобы электролиз проходил быстро, напряжение в цепи поддерживают выше потенциала разложения. Если раствор содержит несколько компонентов, имеющих различные потенциалы разложения, можно выделять их из смеси в определенной последовательности, регулируя напряжение. При увеличении напряжения сначала выделяются на катоде металлы, имеющие меньший потенциал разложения. Например, из раствора ионов Pb^{+2} и Cd^{+2} (с единичными активностями) сначала будут восстанавливаться на катоде ионы свинца ($E^0_{Pb} = -0,126$ В, $E^0_{Cd} = -0,402$ В). Если потенциал катода сделать равным $-0,35$ В, то будут восстанавливаться только ионы свинца, а ионы кадмия останутся в растворе.

При прохождении тока изменяется потенциал электрода по сравнению с равновесным (определяемым уравнением Нернста), это явление называется *поляризацией* электрода. Причины: 1) накопление на электродах продуктов восстановления и окисления, которые образуют как бы новый гальванический элемент, ЭДС которого направлена против внешнего источника (химическая поляризация), 2) изменение концентрации ионов вблизи электродов по сравнению с объемом раствора, то есть возникновение концентрационного гальванического элемента, ЭДС которого также направлена против напряжения внешнего источника тока (концентрационная поляризация). Количественной мерой поляризации является *перенапряжение* (разность равновесной ЭДС и разностью потенциалов при прохождении тока).

Кулонометрия – высокочувствительный и точный метод анализа, позволяющий определить до 10^{-9} г вещества. Однако, необходимо правильно подобрать напряжение (потенциал) электролиза, для того чтобы исключить протекание побочных реакций.

2.7.3 Кондуктометрия

В основе измерения лежит измерение электрической проводимости анализируемого раствора. Электрической проводимостью называется способность веществ проводить электрический ток. В растворах электролитов носителями электрического тока являются ионы. Электрическая проводимость является величиной, обратной сопротивлению: $L=1/R$. Сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами l и обратно пропорционально площади электродов S , погруженных в раствор: $R=l/\rho S$ (ρ – удельное сопротивление раствора). Коэффициент пропорциональности называют

удельным сопротивлением, которое равно сопротивлению столба жидкости $l=1$ м с поперечным сечением в 1 м^2 , т.е. это сопротивление кубометра раствора. Удельная электрическая проводимость является величиной, обратной удельному сопротивлению: $\chi=1/\rho$. Эквивалентная электрическая проводимость раствора λ есть удельная электрическая проводимость, отнесенная к числу эквивалентных масс вещества n в 1 дм^3 раствора: $\lambda=(\chi*1000)/n$.

Электрическая проводимость растворов пропорциональна их концентрации. Различают несколько видов кондуктометрического анализа: прямая кондуктометрия, кондуктометрическое титрование, высокочастотное кондуктометрическое титрование.

Прямая кондуктометрия – определение содержания вещества по электрической проводимости раствора. Кондуктометрическое титрование – определение содержания вещества по затраченному на титрование времени. В высокочастотном титровании используют высокочастотную электрическую проводимость раствора.

Кривые кондуктометрического титрования отражают изменение электрической проводимости раствора. Кривая кондуктометрического титрования чаще всего строится в координатах $L-V$ добавленного титранта. Точка эквивалентности находится графическим методом по точке перегиба кривой титрования; при этом необходимо, чтобы наблюдалось линейное изменение электрической проводимости до и после точки эквивалентности.

2.7.4 рН-метрия

Вода является слабым электролитом; она слабо диссоциирует по уравнению $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$

При $25\text{ }^\circ\text{C}$ в 1 л воды распадается на ионы 10^{-7} моль H_2O . Концентрация ионов H^+ и OH^- (в моль/л) будет равна $[\text{H}^+]=[\text{OH}^-]=10^{-7}$

Чистая вода имеет нейтральную реакцию. При добавлении в нее кислоты концентрация ионов H^+ увеличивается, т.е. $[\text{H}^+]>10^{-7}$ моль/л; концентрация ионов OH^- уменьшается, т.е. $[\text{OH}^-]<10^{-7}$ моль/л. При добавлении щелочи концентрация ионов OH^- увеличивается, т.е. $[\text{OH}^-]>10^{-7}$ моль/л; следовательно, $[\text{H}^+]<10^{-7}$ моль/л. На практике, для выражения кислотности или щелочности раствора вместо концентрации $[\text{H}^+]$ используют ее отрицательный десятичный логарифм, который называют водородным показателем рН: $\text{pH}=-\lg[\text{H}^+]$

В нейтральной воде $\text{pH}=7$. Для растворов с кислой реакцией $\text{pH}<7$.

Если учесть, что свойства растворов зависят от активностей находящихся в них ионов, то следует приведенное выражение записать в виде: $\text{pH} = \lg a\text{H}^+$

В разбавленных растворах значения концентрации и активности совпадают и только при высокой минерализации могут быть значительные расхождения. В настоящее время рН считается характеристикой активности ионов водорода. Поэтому, иногда в символ рН вводят нижний индекс "а": pH_a или раН . Обычно, это делается, когда необходимо явно подчеркнуть

отличие определения водородного показателя через концентрацию или активность.

Буферные растворы. Многие аналитические реакции проводят при строго определенном значении рН, которое должно сохраниться в течение всего времени проведения реакции. В ходе некоторых реакций рН может изменяться в результате связывания или высвобождения ионов H^+ . Для сохранения постоянного значения рН применяют буферные растворы.

Буферные растворы представляют собой чаще всего смеси слабых кислот с солями этих кислот или смеси слабых оснований с солями этих же оснований. Если, например, в ацетатный буферный раствор, состоящий из уксусной кислоты CH_3COOH и ацетата натрия CH_3COONa добавить некоторое количество такой сильной кислоты, как HCl , она будет реагировать с ацетат-ионами с образованием малодиссоциирующей CH_3COOH : $CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$.

Таким образом, добавленные в раствор ионы H^+ не останутся свободными, а будут связаны ионами CH_3COO^- , и поэтому рН раствора почти не изменится.

При добавлении раствора щелочи к ацетатному буферному раствору ионы OH^- будут связаны недиссоциированными молекулами уксусной кислоты CH_3COO^- : $OH^- + CH_3COOH = H_2O + CH_3COO^-$

Следовательно, рН раствора и в этом случае также почти не изменится.

Буферные растворы сохраняют свое буферное действие до определенного предела, т.е. они обладают определенной буферной емкостью. Если ионов H^+ или OH^- оказалось в растворе больше, чем позволяет буферная емкость раствора, то рН будет изменяться в значительной степени, как и в небуферном растворе.

Обычно в методиках анализа указывается, каким именно буферным раствором следует пользоваться при выполнении данного анализа и как его следует приготовить.

Для настройки рН-метров применяют стандартные буферные растворы с точными значениями рН.

Принятая в России по стандарту 8.134-74 шкала рН основана на воспроизводимых значениях рН нескольких растворов. Шкала рН обладает внутренней согласованностью, т.е. экспериментально измеренная величина рН не зависит от того, какой из растворов был выбран в качестве стандартного.

Способы измерения рН. Для определения величины рН существуют два основных метода: колориметрический и потенциометрический.

Колориметрический метод основан на изменении окраски индикатора, добавленного к исследуемому раствору, в зависимости от величины рН. Этот метод недостаточно точен, требует введения солевых и температурных поправок, дает значительную погрешность при очень малой минерализации исследуемой воды (менее 30 мг/л) и при определении рН окрашенных и мутных вод. Метод нельзя применять для вод, содержащих сильные

окислители или восстановители. Используется обычно в экспедиционных условиях и для ориентировочных определений.

Потенциометрический метод намного точнее, лишен в значительной мере всех перечисленных недостатков, но требует оборудования лабораторий специальными приборами – рН-метрами. Потенциометрический метод основан на измерении ЭДС электродной системы, состоящей из индикаторного электрода и электрода сравнения. Электрод сравнения иногда называют вспомогательным электродом.

Наибольшее практическое применение нашел стеклянный индикаторный электрод, который можно использовать в широком диапазоне рН и в присутствии окислителей.

Кроме стеклянного электрода, для определения величины рН применяются также водородный, хингидронный, сурьмяный и другие электроды. Однако широкого распространения они не получили.

Стеклянный электрод изготавливается из специальных сортов стекла, обладающих некоторой электропроводностью, достаточной, чтобы тонкую пленку из такого стекла можно было бы включить в качестве составляющей электрической цепи. Для измерения рН используется стекло, электропроводность которого обусловлена перемещением в стекле ионов H^+ (электропроводность любого стекла обусловлена способностью к перемещению катионов относительно неподвижного остова – полианиона полимерной кремниевой кислоты). Собственно стеклянный электрод представляет собой стеклянную трубку с выдутым на ее конце шариком с очень тонкой стенкой, в которую залита суспензия $AgCl$ в растворе HCl и погружена серебряная проволока. Таким образом, внутри трубки с шариком находится хлорсеребряный электрод. Для измерения рН стеклянный электрод погружают в испытуемый раствор (тем самым не внося в него никаких посторонних веществ). В этот же раствор напрямую или через электролитический ключ погружают электрод сравнения. Таким образом, образуется гальванический элемент, состоящий из хлорсеребряного электрода и электрода сравнения, но внутренняя электролитическая цепь этого элемента включает электропроводную стеклянную пленку, а также исследуемый раствор. В полученной системе перенос электронов от хлорсеребряного электрода к электроду сравнения, происходящий под действием непосредственно измеряемой разности потенциалов, неизбежно сопровождается переносом эквивалентного количества протонов из внутренней части стеклянного электрода в испытуемый раствор. Если считать концентрацию ионов H^+ внутри стеклянного электрода постоянной, то измеряемая ЭДС является функцией только активности ионов водорода, т.е. рН исследуемого раствора.

Определение рН в воде. Определение величины рН воды имеет большое значение при оценке качества природных вод, при оценке коррозивности воды в системах питьевого и промышленного водоснабжения. Этот показатель также важен при обработке питьевой воды, подготовке воды для промышленных установок, при утилизации бытовых и заводских стоков.

Величина концентрации ионов водорода в речных водах обычно колеблется в пределах 6,5–8,5; атмосферных осадках 4,6–6,1; болотах 5,5–6,0; океане 7,9–8,3 рН. рН воды шахт и рудников достигает иногда единицы, а содовых озер и термальных источников десяти. Концентрация ионов водорода подвержена сезонным колебаниям. Зимой величина рН для большинства речных систем составляет 6,8–7,4; летом 7,4–8,2.

2.8 Оптические методы анализа (микроскопия)

Оптическая микроскопия – совокупность методов наблюдения и исследования с помощью оптического микроскопа.

Структуру любого объекта (препарата) можно различить, если разные его частицы по-разному поглощают и отражают свет либо отличаются одна от другой (или от среды) показателями преломления. Эти различия обуславливают разницу амплитуд или фаз световых волн, прошедших через разные участки препарата, от чего, в свою очередь, зависит контрастность изображения. В зависимости от свойств изучаемого объекта и задач исследования существуют различные методы наблюдения, дающие несколько отличающиеся изображения объекта. Световая микроскопия обеспечивает увеличение до 2–3 тысяч раз, цветное и подвижное изображение живого объекта, возможность микрокиносъемки и длительного наблюдения одного и того же объекта, оценку его динамики и химизма.

Основными характеристиками любого микроскопа являются разрешающая способность и контраст. *Разрешающая способность* – это минимальное расстояние, на котором находятся две точки, демонстрируемые микроскопом раздельно. Разрешение человеческого глаза в режиме наилучшего видения равно 0,2 мм.

Контраст изображения – это различие яркостей изображения и фона. Если это различие составляет менее 3–4 %, то его невозможно уловить ни глазом, ни фотопластинкой; тогда изображение останется невидимым, даже если микроскоп разрешает его детали. На контраст влияют как свойства объекта, которые изменяют световой поток по сравнению с фоном, так и способности оптики уловить возникающие различия в свойствах луча.

Возможности светового микроскопа ограничены волновой природой света. *Физические свойства света* – цвет (длина волны), яркость (амплитуда волны), фаза, плотность и направление распространения волны изменяются в зависимости от свойств объекта. Эти различия и используются в современных микроскопах для создания контраста.

2.8.1 Методы световой микроскопии

Методы световой микроскопии (освещения и наблюдения). Методы микроскопии выбираются (и обеспечиваются конструктивно) в зависимости от характера и свойств изучаемых объектов, так как последние, как отмечалось выше, влияют на контрастность изображения.

2.8.1.1 Метод светлого поля и его разновидности

Метод светлого поля в проходящем свете применяется при изучении прозрачных препаратов с включенными в них абсорбирующими (поглощающими свет) частицами и деталями. Это могут быть, например, тонкие окрашенные срезы животных и растительных тканей, тонкие шлифы минералов и т. д. В отсутствие препарата пучок света из конденсора, проходя через объектив, даёт вблизи фокальной плоскости окуляра равномерно освещенное поле.

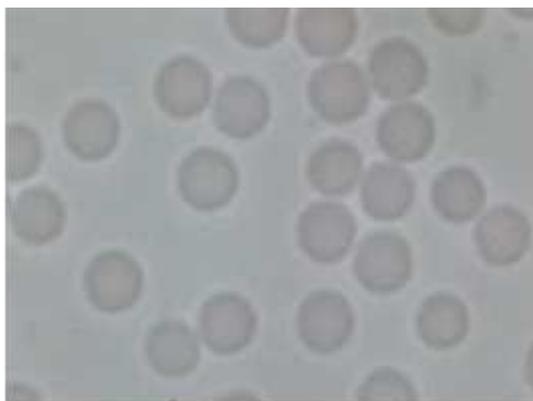


Рисунок 2.7 – Изображение объекта методом светлого поля

При наличии в препарате абсорбирующего элемента происходит частичное поглощение и частичное рассеивание падающего на него света, что и обуславливает появление изображения. Возможно применение метода и при наблюдении неабсорбирующих объектов, но лишь в том случае, если они рассеивают освещающий пучок настолько сильно, что значительная часть его не попадает в объектив.

Метод косого освещения – разновидность предыдущего метода. Отличие между ними состоит в том, что свет на объект направляют под большим углом к направлению наблюдения. Иногда это помогает выявить «рельефность» объекта за счёт образования теней.

Метод светлого поля в отражённом свете применяется при исследовании непрозрачных отражающих свет объектов, например шлифов металлов или руд. Освещение препарата (от осветителя и полупрозрачного зеркала) производится сверху, через объектив, который одновременно играет и роль конденсора. В изображении, создаваемом в плоскости объективом совместно с тубусной линзой, структура препарата видна из-за различия в отражающей способности её элементов; на светлом поле выделяются также неоднородности, рассеивающие падающий на них свет.

2.8.1.2 Метод темного поля и его разновидности

Метод тёмного поля в проходящем свете (*Dark-field microscopy*) используется для получения изображений прозрачных неабсорбирующих объектов, которые могут быть видны, если применить метод светлого поля.

Зачастую это биологические объекты. Свет от осветителя и зеркала направляется на препарат конденсором специальной конструкции – т.н. конденсором тёмного поля. По выходе из конденсора основная часть лучей света, не изменив своего направления при прохождении через прозрачный препарат, образует пучок в виде полого конуса и не попадает в объектив (который находится внутри этого конуса). Изображение в микроскопе формируется при помощи лишь небольшой части лучей, рассеянных микрочастицами находящегося на предметном стекле препарата внутри конуса и прошедшими через объектив. Темнопольная микроскопия основана на эффекте *Тундаля (Tyndall effect)*, известным примером которого служит обнаружение пылинок в воздухе при освещении их узким лучом солнечного света. В поле зрения на тёмном фоне видны светлые изображения элементов структуры препарата, отличающихся от окружающей среды показателем преломления. У крупных частиц видны только светлые края, рассеивающие лучи света. Используя этот метод, нельзя определить по виду изображения, прозрачны частицы или непрозрачны, больший или меньший показатель преломления они имеют по сравнению с окружающей средой.

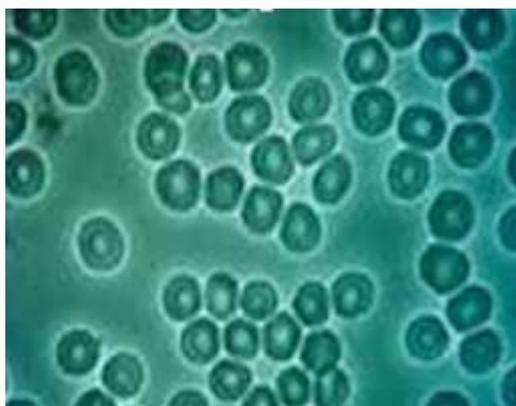


Рисунок 2.8 – Изображение объекта методом темного поля

Проведение темнопольного исследования. Предметные стекла должны быть не толще 1,1-1,2 мм, покровные 0,17 мм, без царапин и загрязнений. При приготовлении препарата следует избегать наличия пузырьков и крупных частиц (эти дефекты будут видны ярко святящимися и не позволят наблюдать препарат). Для темнопольной применяют более мощные осветители и максимальный накал лампы.

Настройка темнопольного освещения в основном заключается в следующем:

1. Устанавливают свет по Келеру;
2. Заменяют светлопольный конденсор темнопольным;
3. На верхнюю линзу конденсора наносят иммерсионное масло или дистиллированную воду;
4. Поднимают конденсор до соприкосновения с нижней поверхностью предметного стекла;
5. Объектив малого увеличения фокусируют на препарат;

6. С помощью центрировочных винтов переводят в центр поля зрения светлое пятно (иногда имеющее затемненный центральный участок);

7. Поднимая и опуская конденсор, добиваются исчезновения затемненного центрального участка и получения равномерно освещенного светлого пятна.

Если этого сделать не удастся, то надо проверить толщину предметного стекла (обычно такое явление наблюдается при использовании слишком толстых предметных стекол – конус света фокусируется в толще стекла).

После правильной настройки света устанавливают объектив нужного увеличения и исследуют препарат.

В основе *метода ультрамикроскопии* лежит тот же принцип – препараты в ультрамикроскопах освещаются перпендикулярно направлению наблюдения. При этом методе можно обнаружить (но не «наблюдать» в буквальном смысле слова) чрезвычайно мелкие частицы, размеры которых лежат далеко за пределами разрешающей способности наиболее сильных микроскопов. При помощи иммерсионных ультрамикроскопов удаётся зарегистрировать присутствие в препарате частиц размером до 2×10^{-9} в степени м. Но форму и точные размеры таких частиц с помощью этого метода определить невозможно. Их изображения представляются наблюдателю в виде дифракционных пятен, размеры которых зависят не от размеров и формы самих частиц, а от апертуры объектива и увеличения микроскопа. Так как подобные частицы рассеивают очень мало света, то для их освещения требуются чрезвычайно сильные источники света, например угольная электрическая дуга. Ультрамикроскопы применяются в основном в коллоидной химии.

2.8.1.3 Метод фазового контраста

Метод фазового контраста и его разновидность – т.н. *метод «аноптрального» контраста* предназначены для получения изображений прозрачных и бесцветных объектов, невидимых при наблюдении по методу светлого поля. К таковым относятся, например, живые неокрашенные животные ткани. Суть метода в том, что даже при очень малых различиях в показателях преломления разных элементов препарата световая волна, проходящая через них, претерпевает разные изменения по фазе (приобретает т. н. фазовый рельеф). Не воспринимаемые непосредственно ни глазом, ни фотопластинкой, эти фазовые изменения с помощью специального оптического устройства преобразуются в изменения амплитуды световой волны, т. е. в изменения яркости («амплитудный рельеф»), которые уже различимы глазом или фиксируются на фоточувствительном слое. Иными словами, в получаемом видимом изображении распределение яркостей (амплитуд) воспроизводит фазовый рельеф. Получаемое таким образом изображение называется фазово-контрастным.



Рисунок 2.9 – Изображение объекта методом фазового контраста

Фазово-контрастное устройство может быть установлено на любом световом микроскопе и состоит из:

1. Набора объективов со специальными фазовым пластинками;
2. Конденсора с поворачивающимся диском. В нем установлены кольцевые диафрагмы, соответствующие фазовым пластинкам в каждом из объективов;
3. Вспомогательного телескопа для настройки фазового контраста.

Настройка фазового контраста заключается в следующем:

1. Заменяют объективы и конденсор микроскопа на фазовые (обозначенные буквами Ph) ;
2. Устанавливают объектив малого увеличения. Отверстие в диске конденсора должно быть без кольцевой диафрагмы (обозначенной цифрой "0");
3. Настраивают свет по Келеру;
4. Выбирают фазовый объектив соответствующего увеличения и фокусируют его на препарат;
5. Поворачивают диск конденсора и устанавливают соответствующую объективу кольцевую диафрагму;
6. Вынимают из тубуса окуляр и вставляют на его место вспомогательный телескоп. Настраивают его так, чтобы были резко видны фазовая пластинка (в виде темного кольца) и кольцевая диафрагма (в виде светлого кольца того же диаметра). С помощью регулировочных винтов на конденсоре совмещают эти кольца. Вынимают вспомогательный телескоп и вновь устанавливают окуляр.

Благодаря применению этого способа микроскопии контраст живых неокрашенных микроорганизмов резко увеличивается и они выглядят темными на светлом фоне (позитивный фазовый контраст) или светлыми на темном фоне (негативный фазовый контраст).

Фазово-контрастная микроскопия применяется также для изучения клеток культуры ткани, наблюдения действия различных вирусов на клетки и т.п. В этих случаях часто применяют биологические микроскопы с обратным расположением оптики – инвертированные микроскопы. У таких микроскопов объективы расположены снизу, а конденсор – сверху.

2.8.2 Поляризационная микроскопия

Поляризационная микроскопия – это метод наблюдения в поляризованном свете для микроскопического исследования препаратов, включающих оптически анизотропные элементы (или целиком состоящих из таких элементов). Таковыми являются многие минералы, зёрна в шлифах сплавов, некоторые животные и растительные ткани и пр. Оптические свойства анизотропных микрообъектов различны в различных направлениях и проявляются по-разному в зависимости от ориентации этих объектов относительно направления наблюдения и плоскости поляризации света, падающего на них. Наблюдение можно проводить как в проходящем, так и в отражённом свете. Свет, излучаемый осветителем, пропускают через поляризатор. Сообщенная ему при этом поляризация меняется при последующем прохождении света через препарат (или отражении от него). Эти изменения изучаются с помощью анализатора и различных оптических компенсаторов. Анализируя такие изменения, можно судить об основных оптических характеристиках анизотропных микрообъектов: силе двойного лучепреломления, количестве оптических осей и их ориентации, вращении плоскости поляризации, дихроизме.

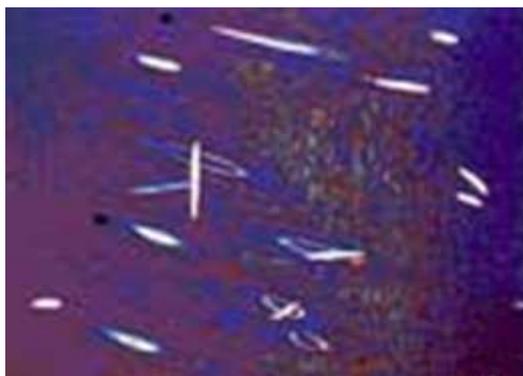


Рисунок 2.10 – Изображение объекта методом поляризационной микроскопии

2.8.3 Метод интерференционного контраста

Метод интерференционного контраста (интерференционная микроскопия) состоит в том, что каждый луч раздваивается, входя в микроскоп. Один из полученных лучей направляется сквозь наблюдаемую частицу, другой – мимо неё по той же или дополнительной оптической ветви микроскопа. В окулярной части микроскопа оба луча вновь соединяются и интерферируют между собой. Один из лучей, проходя через объект, запаздывает по фазе (приобретает разность хода по сравнению со вторым лучом). Величина этого запаздывания измеряется компенсатором. Можно сказать, что метод интерференционного контраста сходен с методом фазового контраста – они оба основаны на интерференции лучей, прошедших через микрочастицу и миновавших её. Как и фазово-контрастная

микроскопия, этот метод дает возможность наблюдать прозрачные и бесцветные объекты, но их изображения могут быть и разноцветными (интерференционные цвета). Оба метода пригодны для изучения живых тканей и клеток и применяются во многих случаях именно с этой целью. Главное отличие интерференционной микроскопии от метода фазового контраста – это возможность измерять разности хода, вносимые микрообъектами. Метод интерференционного контраста часто применяют совместно с другими методами микроскопии, в частности с наблюдением в поляризованном свете. Его применение в сочетании с микроскопией в ультрафиолетовых лучах позволяет, к примеру, определить содержание нуклеиновых кислот в общей сухой массе объекта. К интерференционной микроскопии относятся также методы использования микроинтерферометров.



Рисунок 2.11 – Изображение объекта методом интерференционного контраста

2.8.4 Метод исследования в свете люминесценции

Метод исследования в свете люминесценции (люминесцентная микроскопия, или флуоресцентная микроскопия) состоит в наблюдении под микроскопом зелено-оранжевого свечения микрообъектов, которое возникает при их освещении сине-фиолетовым светом или не видимыми глазом ультрафиолетовыми лучами. В оптическую схему микроскопа вводятся два светофильтра. Один из них помещают перед конденсором. Он пропускает от источника-осветителя излучение только тех длин волн, которые возбуждают люминесценцию либо самого объекта (собственная люминесценция), либо специальных красителей, введенных в препарат и поглощённых его частицами (вторичная люминесценция). Второй светофильтр, который установлен после объектива, пропускает к глазу наблюдателя (или на фоточувствительный слой) только свет люминесценции. В люминесцентной микроскопии используют освещение препаратов как сверху (через объектив, который в этом случае служит и конденсором), так и снизу, через обычный конденсор. Наблюдение при освещении сверху иногда называют «люминесцентной микроскопией в отражённом свете» (этот термин условен

– возбуждение свечения препарата не является простым отражением света). Его часто используют совместно с наблюдением по фазово-контрастному методу в проходящем свете. Метод нашел широкое применение в микробиологии, вирусологии, гистологии, цитологии, в пищевой промышленности, при исследовании почв, в микрохимическом анализе, в дефектоскопии. Такое многообразие применений объясняется очень высокой цветовой чувствительностью глаза и высокой контрастностью изображения самосветящегося объекта на тёмном нелюминесцирующем фоне. Кроме того, информация о составе и свойствах исследуемых веществ, которую можно получить, зная интенсивность и спектральный состав их люминесцентного излучения, имеет огромную ценность.

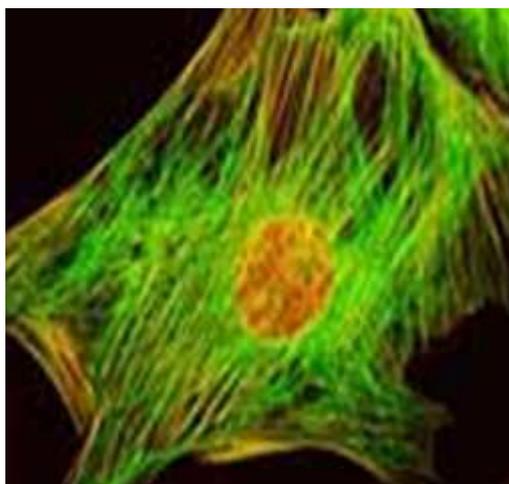
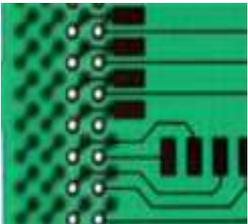


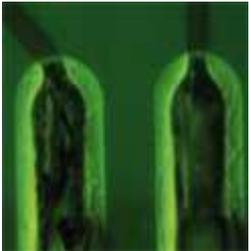
Рисунок 2.12 – Изображение объекта при использовании метода света люминесценции

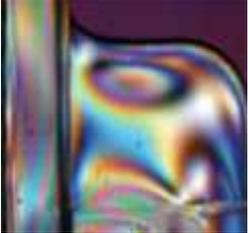
Таблица 2.6

Визуальные эффекты, связанные с рассеянием света

Видимый эффект	Объекты	Физическое явление	Изображение
Полная прозрачность, сопровождаемая постепенным отражением	Большинство газов, некоторые жидкости, некоторые минеральные вещества, такие как стекло (SiO_2), кварц и другие кристаллические структуры со схожими физическими свойствами, имеющие гладкую поверхность и однородную структуру. Используются в линзах в зависимости	Упругое рассеивание фотонов при взаимодействии с электронами, которые связаны электромагнитными силами в атомной/молекулярной системе. Структура системы должна быть или полностью однородной или строго упорядоченной, как в кристалле. При соприкосновении с гладкой поверхности с	

	от индекса преломления.	вакуумом или другими веществами, как например шлифованное стекло и воздух, практически отсутствует эффект беспорядочной интерференции. Границы между средами с разными индексами преломления дают четкое изображение.	
Диффузная прозрачность	Как указано выше, но загрязненные дополнительными веществами или имеющие размытые границы.	Бесцветное, прозрачное вещество со статистически неровными границами с различными индексами преломления (изменяющих скорость света) вызывает упругое рассеивание во всех пространственных направлениях согласно влиянию взаимодействия.	
Коэффициент отражения	Все металлы, чьи физические свойства не предусматривают наличие электронов, имеющих сильные внутренние связи с атомами и молекулами. Электроны ведут себя как свободно передвигающийся газ, имеющий слабые внутренние связи в своей структуре (в зависимости от коэффициента отражения, эти материалы используются для производства зеркальных систем оптических инструментов).	Упругое рассеяние фотонов, которые при взаимодействии с электронами образуют общее электрическое поле. Электроны имеют слабую связь в атомной и молекулярной структуре, что объясняет их поглощающее воздействие на фотоны, хотя фотон непосредственно ослабевает (отталкивается). Поверхности должны быть идеально гладкими.	

<p>Возвращение</p>	<p>Нешлифованная, чистая металлическая поверхность без загрязнения окислением.</p>	<p>Такое же, как и коэффициент отражения при гладкой поверхности, но с рельефной поверхностью, которая является причиной диффузного отражения в результате влияния интерференции.</p>	
<p>Поглощение</p>	<p>Большинство органических и неорганических материалов имеют высокую степень поглощения и являются непрозрачными. Для получения информации об их взаимодействиях с фотонами, эти материалы должны быть представлены тонкими однородными слоями, так как они все еще передают значительное число фотонов, достаточное для описания явления абсорбции.</p>	<p>Различные влияния неупругого рассеивания фотонов при взаимодействии с электронами посредством энергии поглощенного фотона, которая обычно рассеивается внутри материи в качестве термодинамической энергии. Эффект Рамана — неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества, сопровождающееся заметным изменением его частоты. Число и расположение появившихся линий определяется молекулярным строением вещества.</p>	
<p>Флюоресценция (люминесценция)</p>	<p>Сложные органические молекулы и полупроводящие кристаллические структуры (квантовые точки) обычно используются для демонстрации флюоресценции.</p>	<p>Неупругое рассеяние фотонов приводит к тому, что электроны в веществе теряют энергию. В зависимости от типа молекулы, поглощенная энергия фотона освобождается после определенного промежутка времени из фотонов с более низкой энергией и, затем освобождается или поглощается вторичными процессами. Часть поглощенной энергии</p>	

		фотонов может рассеяться в материи в виде термодинамической энергии.	
Поляризация	<p>Чистая, гладкая, металлическая поверхность отражает зависимость взаимодействия фотонов (учитывая их поляризацию). Параметром является угол падения фотона относительно поверхности. Большинство натуральных кристаллических материалов проявляют анизотропию (зависимость показателя преломления света и других физических свойств кристалла от выбранного в нем направления) в абсорбции или передаче поляризации фотонам (например, двоякопреломляющие материалы, такие как кварц или кальцит).</p>	<p>Действие силы фотона является динамичным, изменяется симметрично, вдоль осевого перпендикуляра в направлении распространения, сохраняясь в таком состоянии до полного исчезновения фотона. Любая анизотропия материи (в зависимости от полярности) при взаимодействии с электромагнитными силами определит, будет ли одно из явлений, описанных выше, в поляризованном фотоне иметь место.</p>	

3 Комплексный план мероприятий, направленных на совершенствование системы НИР среди студентов на весь период обучения

№	Мероприятия	Исходный документ
1-2 курс		
1	Участие студентов в разработке научных направлений, предусмотренных на кафедре	Тематика рефератов для студентов
2	Участие студентов в конкурсах на лучшую студенческую научную работу	Условия конкурса
3	Участие студентов в олимпиадах по специальностям, а также в других областях	Программы предметных олимпиад
4	Участие студентов в работе академических, факультетских, курсовых конференциях	Программа конференции
5	Мероприятия по профессиональной и научной ориентации студентов : индивидуальные беседы с преподавателем, знакомство студентов с работой научных студенческих ассоциаций университета, демонстрация специальных и научно-популярных фильмов	План работы деканатов и кураторов групп
6	Элементы научных исследований при изучении дисциплин	Рабочие программы дисциплин
7	Наработка навыков научно-исследовательской работы в рамках учебного плана при выполнении курсовых работ	Учебный план, методические указания
8	Прохождение летней практики и предоставление итогового отчета о проделанной работе	Учебный план
3 курс		
9	Распределение студентов в групповое проектное обучение	Учебно-методические документы
10	Привитие навыков научно-исследовательской деятельности по специальным дисциплинам в рамках учебного плана: в лекционном курсе, при проведении лабораторно-практических занятий, при выполнении курсовых работ.	Рабочая программа учебной дисциплины
11	Выполнение студентами летней практики	План кафедры
12	Участие студентов в работе студенческих научных конференций	Программа студенческих мероприятий
13	Участие в олимпиадах, смотрах курсовых работ, отчетов по производственной практике	
14	Участие в институтском, областном, российском конкурсе на лучшую	Условия конкурса

	студенческую работу по естественным наукам	
15	Предоставление студентами ежесеместровой отчетности о деятельности в гпо	Учебный план
16	Участие студентов в конкурсах на присуждения званий «Отличник» и «Активист НИРС»	Условия конкурса
17	Участие в конкурсах на лучший гпо-проект и на размещение в студенческом бизнес-инкубаторе «Дружба»	Условия конкурса
18	Участие студентов и молодых ученых в конкурсе «Умник» на внутривузовских и межвузовских уровнях	Условия конкурса
4 курс		
19	Участие студентов в групповом проектном обучении	Учебно-методические указания
20	Научно-исследовательская работа студентов, выполнение индивидуальных заданий	Учебно-методические указания
21	Участие в конкурсах на лучшую студенческую работу по естественным наукам	Условия конкурса
22	Участие в конкурсе на присуждения званий «Отличник» и «Активист НИРС»	Условия конкурса
23	Участие в конкурсе на присуждение звания лучший гпо-проект	Условия конкурса
24	Привитие навыков научно-исследовательской деятельности по специальным дисциплинам в рамках учебного плана: в лекционном курсе, при проведении лабораторно-практических занятий, при выполнении курсовых работ.	Рабочая программа учебной дисциплины
25	Выполнение научных исследований в рамках курсовых проектов	Учебный план
26	Участие студентов в работе студенческих научных конференций	Программа студенческих мероприятий
27	Участие в институтском, областном, российском конкурсе на лучшую студенческую работу по естественным наукам	Условия конкурса
5 курс		
28	Работа студентов по выполнению индивидуальных заданий по научно-исследовательской тематике и дипломному проектированию	График выполнения индивидуальных заданий по НИР и дипломным работам
29	Участие студентов в хоздоговорной и госбюджетной тематике научно-исследовательской работы кафедры	План научной работы кафедры

30	Прохождение производственной практики	Учебный план
31	Выполнение студентами научных работ во время преддипломной практики. Написание отчетов по практике и их защита	Программа практики и индивидуальные задания
32	Участие в институтском, областном, российском конкурсе на лучшую студенческую работу по естественным наукам	Условия конкурса
33	Участие студентов в олимпиадах	Программы предметных олимпиад
34	Наработка навыков научно-исследовательской деятельности при выполнении группового проектного обучения	Методические указания
35	Участие в конкурсе на присуждения званий «Отличник» и «Активист НИРС»	Условия конкурса
36	Участие студентов в работе студенческих научных конференций	Программа студенческих мероприятий
37	Подведение итогов аттестации по НИРС, итогов ГПО и определение задач по организации и совершенствованию НИРС, рекомендации выпускников в аспирантуру	Протоколы совета факультета

Заключение

Научно исследовательская работа студентов является важным фактором при подготовке молодого специалиста и учёного. Выигрывают все: сам студент приобретает навыки, которые пригодятся ему в течение всей жизни, в каких бы отраслях он не работал: самостоятельность суждений, умение концентрироваться, постоянно обогащать собственный запас знаний, обладать многосторонним взглядом на возникающие проблемы, просто уметь целенаправленно и вдумчиво работать. Общество получает достойного своего члена, который, обладая вышеперечисленными качествами, сможет эффективно решать задачи, поставленные перед ним. Каждый преподаватель ВУЗа должен уделять НИРС не меньше внимания, чем к аудиторным занятиям, несмотря на то, что это отнимает много времени и сил. Ведь самая большая награда для него – это действительно образованный, всесторонне развитый и благодарный человек, который всегда будет помнить уроки, полученные в юности.

Список литературы и интернет-источников

1. Алексеев В.П. Системный анализ и методы научно-технического творчества: учебное пособие для вузов / В.П. Алексеев, Д.В. Озеркин. – Томск: ИОА СО РАН, 2003. – 303 с.
2. Несмелова Н.Н. Многомерные исследования биологических систем: монография / Н.Н. Несмелова, Е.Г. Незнамова, Г.В. Смирнов. – Томск: Томск. Гос. Ун-т систем управления и радиоэлектроники, 2007. – 156 с.
3. Научно-исследовательская работа студентов. Методическое пособие для студентов. Томск: В-Спектр, 2007. – 60 с.
4. Попечителей Е.П. Аналитические исследования в медицине, биологии и экологии: учебное пособие для вузов / Е.П. Попечителей, О.Н. Старцева. – М.: Высшая школа, 2003. – 278 с.
5. Гринин А.С. Математическое моделирование в экологии: Учебное пособие для вузов / А.С. Гринин, Н.А. Орехов, В.Н. Новиков.- М.: ЮНИТИ, 2003. – 269 с.
6. Дежникова Н.С. Экологический практикум: научный поиск, педагогический опыт, авторские проекты: учебное пособие / Н.С. Дежникова, И.В. Цветкова. – М.: Педагогическое общество России, 2001. – 94 с.
7. Мониторинг и методы контроля окружающей среды: учебное пособие. Ч.2: специальная / Ю.А. Афанасьев, С.А. Фомин, В.В. Меньшиков и др. – М.: МНЭПУ, 2001. – 334с.
8. Панин В.Ф. Экология для инженера: Общеэкологическая концепция биосферы и экономические рычаги преодоления глобального экологического кризиса: учебное пособие / В.Ф. Панин, А.И. Сечин, В.Д. Федосова. – М.: Ноосфера, 2000. – 284 с.
9. Садовникова Л.К. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении: учебное пособие для вузов / Л.К. Садовникова, ДС. Орлов, И.Н. Лозановская.– 3-е изд., переаб. – М.: Высшая школа, 2006. – 333 с.
10. Чепурных Н.В. Планирование и прогнозирование природопользования: учебное пособие / Н.В. Чепурных, А.Л. Новоселов. – М.: Интерпракс, 1995. – 288с.
11. Практикум по аналитической химии под редакцией В.Д. Пономарева, Л. И. Ивановой. – Москва: Издательство «Высшая школа», 1983. – 251 с.
12. <http://www.tusur.ru> – официальный сайт ТУСУРа.
13. <http://www.allbest.ru> – база знаний Allbest.
14. <http://vita-club.ru> – сайт «Основы здоровья».
15. <http://www.consultant.ru> – сайт «КонсультантПлюс».
16. <http://www.twirpx.com> – библиотека электронных ресурсов.
17. <http://elib.altstu.ru> – электронная библиотека технической литературы.