

## Возможности использования турбидиметрии в научно-исследовательской работе учащихся

*В. С. Карпушенкова, студентка III курса химического факультета Белорусского государственного университета,*

*А. П. Подтероб, доцент кафедры аналитической химии Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент,*

*Л. С. Карпушенкова, доцент кафедры физической химии Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент*

**Аннотация.** В статье рассмотрены основы турбидиметрического метода определения концентрации коллоидных растворов. На примере анализа содержания сульфат-ионов в природных и минеральных водах показано, что данный метод весьма перспективен для организации научно-исследовательской деятельности школьников.

**Ключевые слова:** турбидиметрический метод анализа, коллоидный раствор, содержание сульфат-ионов в воде.

В настоящее время в мире на всех уровнях системы образования большое внимание уделяется развитию творческого потенциала учащихся. В Республике Беларусь в учреждениях как высшего, так и среднего образования обучение строится в соответствии с обучающе-исследовательским подходом [1], разработано большое количество рекомендаций по организации учебно-исследовательской деятельности в школах [2–6]. С конца XX столетия в нашей стране была организована многоступенчатая система конкурсов студенческих и ученических исследовательских работ, позволяющая выявить и поддержать одарённых учащихся. Заинтересованные школьники могут реализовать свой творческий потенциал на ежегодном Республиканском конкурсе работ исследовательского характера по учебным предметам. Для участия в этом конкурсе школьникам необходимо подготовить научно-практический проект, который выполняется чаще всего на базе учреждений общего среднего образования, лабораторная база которых может быть достаточно ограничена. Одна из основных проблем при подготовке исследовательской работы школьников состоит в выборе темы: многие темы используются много лет подряд, их сложно назвать актуальными и интересными, в том числе для самих учащихся.

Учащиеся и их руководители при выборе темы исследования чаще всего обращают внимание на аналитическую химию. Современная

аналитическая химия всё больше опирается на работу с приборами и различные физико-химические методы исследования. С учётом роста оснащённости школ различным оборудованием именно физико-химический приборный анализ является более перспективным и доступным для исследовательской работы учащихся. При выборе темы исследования стоит обратить внимание на оптические методы анализа, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, например, растворённым в воде [7]. Такое взаимодействие приводит к энергетическим переходам различных типов, при которых происходят поглощение, отражение и рассеяние электромагнитного излучения. Интенсивность поглощения, отражения и рассеяния может быть определена с помощью соответствующего прибора (фотометра, спектрофотометра или фотоколориметра).

Из оптических методов анализа наиболее известны методы, позволяющие определить концентрацию окрашенных растворов, — фотоколориметрия (с использованием прибора) и фотометрия (визуальная). Рекомендации по использованию этих методов для выполнения учебных проектов школьниками даны в статье [8]. Фотоколориметрия не требует сложного комплекса оборудования и редких реактивов: необходимы спектрофотометр или фотоэлектроколориметр и весы.

Тот же комплекс оборудования может быть использован для проведения анализа тур-

бидиметрическим методом. В данной статье предлагается рассмотреть возможности турбидиметрического метода анализа на примере количественного определения сульфат-ионов в питьевой и минеральной водах в соответствии с ГОСТ 31940-2012 [9].

**Коллоидные растворы и их оптические свойства.**

Турбидиметрический метод анализа основан на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через образец, содержащий в том числе не различимые невооружённым

глазом взвешенные частицы вещества [7]. Данный метод анализа можно считать альтернативным гравиметрии, так как в обоих случаях в основе лежат химические реакции, сопровождающиеся образованием малорастворимых соединений. Но если при гравиметрическом методе анализа формируется именно осадок, который можно увидеть, отфильтровать и взвесить, то в случае турбидиметрии подготовку пробы нужно провести так, чтобы получить устойчивый во времени коллоидный раствор (рис. 1).

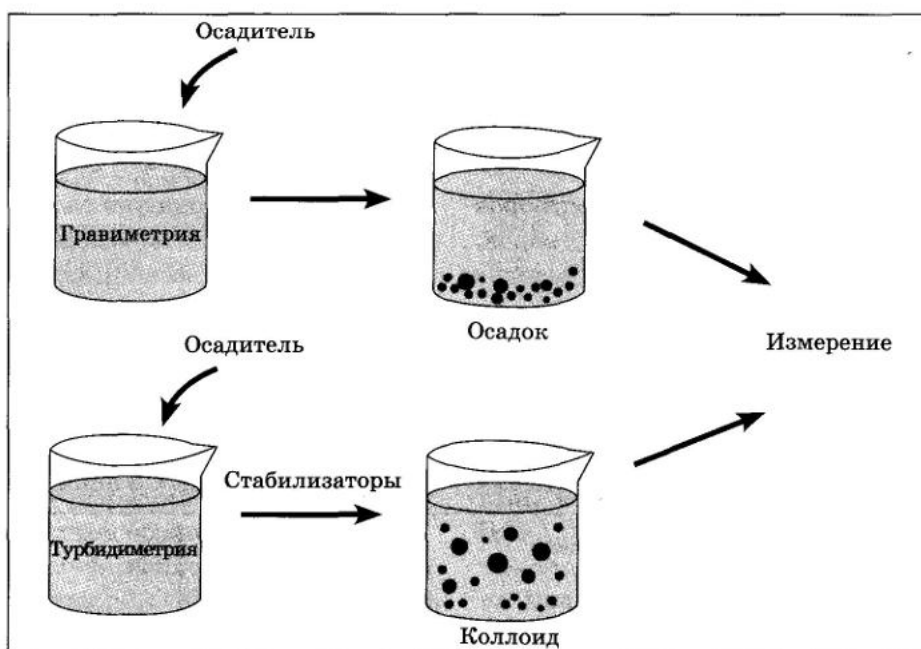


Рисунок 1 — Отличие подготовки пробы при гравиметрическом и турбидиметрическом методах анализа

Существенное отличие коллоидного раствора от истинного заключается в размере частиц растворённого вещества: для истинного раствора характерен размер частиц меньше 10 нм (молекулы, ионы, иногда димеры и иные небольшие агрегаты частиц). Более крупные агломераты размером в диапазоне от 10 нм до 100 нм в воде и других растворителях могут образовать коллоидный раствор. Частицы размером более 10 мкм не способны существовать в коллоидном растворе, так как легко осаждаются под действием силы тяжести.

Рассмотрим строение коллоидной частицы на примере получения  $\text{AgBr}$  по реакции:



В растворе в случае избытка нитрата серебра будут содержаться ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$  и агрегаты бромида серебра (рис. 2). По-

верхность небольших агрегатов обладает повышенной свободной энергией и может адсорбировать ионы, входящие в его состав (потенциалопределяющие ионы). В нашем примере в растворе содержатся ионы  $\text{Ag}^+$ , так как нитрат серебра изначально был в избытке. Ионы  $\text{Ag}^+$  связываются непосредственно с поверхностью осадка, достраивая кристаллическую решётку, при этом образовавшиеся ядра коллоидной частицы приобретают положительный заряд. К образовавшемуся ядру под действием электростатических сил притягивается эквивалентное количество противоионов  $\text{NO}_3^-$ , но только часть противоионов прочно удерживается ядром, образуя адсорбционный слой. Ядро с адсорбционным слоем составляет коллоидную частицу. Остальные противоионы удерживаются ядром слабо и

образуют диффузный слой. В целом раствор электронейтрален, но коллоидные частицы заряжены одинаково, поэтому они отталки-

ваются, что препятствует слиянию их в более крупные агрегаты и обеспечивает устойчивость коллоидной системы [10].



Рисунок 2 — Строение коллоидной частицы [10]

Оптические свойства коллоидных растворов отличаются от свойств истинных растворов, что нашло применение в разработке методов анализа таких систем. Для высокодисперсных коллоидных систем характерно явление светорассеяния [11]: из-за разных коэффициентов преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды (коллоидных частиц) свет начинает распространяться в разных направлениях

(рассеивается). Явление рассеяния света в коллоидном растворе позволяет наблюдать такое явление, как опалесценция, — характерное переливчатое свечение на тёмном фоне, наблюдаемое при освещении коллоидных растворов сбоку. Данное явление также называют эффектом Тиндаля (рис. 3), и наблюдение данного эффекта помогает легко отличить коллоидные растворы от молекулярных и ионных растворов [11].

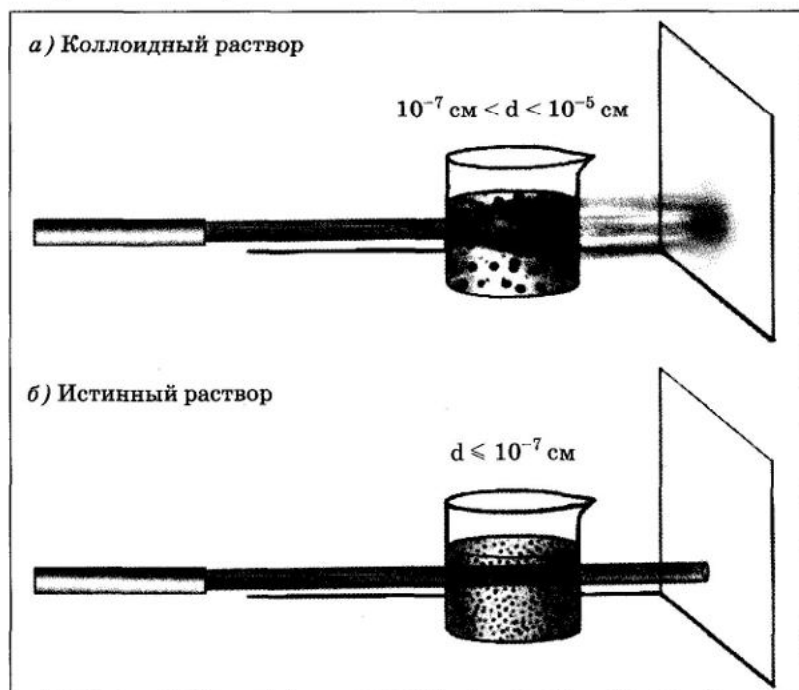


Рисунок 3 — Эффект Тиндаля: прохождение света через коллоидный (а) и истинный (б) растворы

При прохождении электромагнитного излучения через коллоидный раствор интенсивность излучения, прошедшего через рас-

твор  $I$ , будет ниже начальной интенсивности излучения  $I_0$ , причём оптическая плотность коллоидного раствора  $A$  (в турбидиметрии

эта величина также называется мутностью) будет линейно зависеть от концентрации ( $c$ ) коллоидных частиц в соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = A = kcl, \quad (1)$$

где  $l$  — длина оптического пути (толщина слоя раствора),  $k$  — коэффициент мутности раствора.

В случае фиксированной длины оптического пути ( $l = \text{const}$ ) уравнение (1) может быть записано в виде:

$$A = bc. \quad (2)$$

Графически зависимость оптической плотности от концентрации раствора представляет собой прямую, выходящую из начала координат, коэффициент  $b$  в уравнении (2) может быть определён как тангенс угла наклона прямой оптической плотности к оси концентраций.

#### Экспериментальная часть

Сульфаты в питьевой воде, как из открытых, так и подземных источников, содержатся практически всегда. Сами сульфат-ионы не токсичны для нашего организма, но в больших концентрациях (более 250 мг/л) могут изменить вкус воды. На организм человека сульфат-ионы оказывают слабительный эффект, при избыточном содержании могут вызвать раздражение слизистой оболочки глаз, кожи.

Методика количественного определения сульфат-ионов в воде по ГОСТ 31940-2012 [9] основана на измерении интенсивности помутнения пробы воды, содержащей сульфат-ионы, при взаимодействии с осадителем: водным раствором хлорида бария с добавками. Для проведения измерений можно воспользоваться фотометром, спектрофотометром либо фотоэлектроколориметром, позволяющим проводить измерения оптической плотности в области длин волн от 330 до 400 нм (например, КФК-2). Отметим, что в общем случае, если растворитель и рассеивающие частицы бесцветны, максимальная чувствительность достигается при использовании излучения голубой или ближней ультрафиолетовой области. Для окрашенных систем оптимальную длину волны необходимо подбирать экспериментально [7].

Сам эксперимент состоит из двух этапов:

1. Построение зависимости оптической плотности коллоидных растворов  $\text{BaCl}_2$  от их концентрации (калибровка, или градуировка прибора) с помощью серии растворов с известными концентрациями (стандартных растворов).

2. Определение содержания сульфат-ионов в испытуемых растворах с неизвестными концентрациями (питьевой и минеральной водах) с помощью калибровочной зависимости.

Рассеяние светового потока при прохождении света через коллоидный раствор и, как следствие, измеренная оптическая плотность зависят и от размера образовавшихся в ходе реакции частиц. Поэтому должны строго соблюдаться условия приготовления и проведения анализа испытуемых и стандартных растворов: одинаковый порядок сливания растворов, скорость и время перемешивания компонентов системы и другие условия.

Для проведения калибровки прибора необходимо приготовить серию из 6 стандартных растворов сульфат-иона разной концентрации. Готовить данные растворы нужно из исходного раствора  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов с концентрацией 500 мг/дм<sup>3</sup>. Для приготовления исходного раствора можно использовать  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  либо государственный стандартный образец (ГСО) сульфат-ионов с аттестованным значением 10 г/дм<sup>3</sup> и дистиллированную воду. Расчёт массы соли или кристаллогидрата, необходимых для приготовления определённого объёма раствора заданной концентрации, может быть проведён самим учащимся. Это также будет способствовать пониманию, что задачи курса химии имеют прямой выход на практику химического эксперимента. Согласно [9] для приготовления исходного раствора сульфат-ионов в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> пипеткой вносят 5 см<sup>3</sup> стандартного раствора с концентрацией сульфат-ионов 10 г/дм<sup>3</sup> и доводят до метки водой.

Градуировочные растворы сульфат-ионов готовят из исходного раствора: в шесть мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят соответственно 0,0; 0,4; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см<sup>3</sup> исходного раствора. Объём каждой колбы доводят до метки водой, при этом получают растворы массовых концентраций сульфат-ионов соответственно: 0,0; 2,0; 5,0; 10,0; 25,0 и 50,0 мг/дм<sup>3</sup>.

Для осаждения сульфат-ионов (как в градуировочных растворах, так и в исследуемых пробах) используется подкислённый 5 %-ый раствор  $\text{BaCl}_2$  с этиленгликолем и этиловым спиртом. Приготовление раствора для осаждения также проводится в несколько стадий.

1. Приготовление 5%-ного раствора  $\text{BaCl}_2$ : в стакан вместимостью 200 см<sup>3</sup> вносят 5 г хлорида бария, высушенного в сушильном шкафу

при температуре 120 °С до постоянной массы, добавляют 95 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

2. Приготовление соляной кислоты в соотношении 1 : 1: в стакан вместимостью 200 см<sup>3</sup> вносят 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, а затем осторожно при перемешивании добавляют 50 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>).

3. Приготовление реагента для осаждения: в коническую колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> вносят 50 см<sup>3</sup> 5 %-ного раствора хлорида бария, добавляют 150 см<sup>3</sup> этиленгликоля и 150 см<sup>3</sup> этилового спирта, затем добавляют раствор соляной кислоты до значения рН = 2,8 ± 0,2 и выдерживают в течение 1–2 суток в тёмном месте. В данном случае подкисление необходимо для устранения возможности осаждения хлоридом бария других анионов (карбонатов, фосфатов, сульфитов). Этиленгликоль в реакционную смесь вводят для стабилизации образующейся суспензии, этанол — для понижения растворимости.

Суспензии для калибровки получают при смешивании 5 см<sup>3</sup> раствора сульфат-ионов различных концентраций с 5 см<sup>3</sup> реагента для осаждения. Далее необходимо измерить оптическую плотность каждого градуировочного раствора (в порядке возрастания массовой концентрации сульфат-ионов) в кюветах толщиной 20 мм при длине волны (364 ± 20 нм) по отношению к собственной оптической плотности пробы воды, подкислённой соляной кислотой. Каждый градуировочный раствор анализируют не менее 2 раз. Результаты калибровки КФК-2 (аналоговая измерительная шкала) представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Результаты измерения оптической плотности градуировочных растворов

№	c(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	Оптическая плотность А
1	0 (холостая проба)	0
2	2,0	0,015
3	5,0	0,035
4	10,0	0,06
5	25,0	0,15
6	50,0	0,30

Следует отметить, что шкала КФК-2 позволяет проводить измерение оптической плотности до А = 2, т. е. при использовании этого прибора можно готовить калибровочные растворы и более высоких концентраций, но после А = 0,7 точность снятия показаний значений оптической плотности падает до ± 0,5, что может внести существенный вклад в погрешность измерения.

По результатам измерения оптической плотности строят градуировочную характеристику в виде графика зависимости значения оптической плотности от массовой концентрации с(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) в растворе. Для получения математической зависимости и/или построения графика можно воспользоваться компьютерной программой (например, MS Excel, Origin), которая сразу же позволит получить уравнение линейной регрессии в виде (2), погрешность определения коэффициента и коэффициент корреляции. Для этого в программе MS Excel в разделе «Параметры» можно активировать надстройку «Пакет анализа», позволяющую получить все данные регрессионного анализа для графика. В программе Origin на верхней панели задач сразу закреплён раздел «Анализ». Учащиеся старших классов могут дополнительно рассмотреть основы регрессионного анализа от одной переменной и рассчитать коэффициент *b* и его погрешность без использования программ, чтобы получить математические навыки, необходимые химику для проведения экспериментов. Алгоритм регрессионного анализа подробно описан в [12], и именно такая схема обработки экспериментальных данных применялась в данной работе.

По результатам регрессионного анализа данных таблицы 1 было получено следующее адекватное уравнение зависимости оптической плотности от концентрации сульфат-ионов в калибровочных растворах:

$$A = (5,95 \cdot 10^{-3} \pm 0,18 \cdot 10^{-3}) \cdot c. \quad (3)$$

После калибровки прибора проводится анализ проб воды. В данной работе было проведено определение ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в 5 образцах питьевой воды и минеральной воды различных производителей. Все исследуемые пробы воды предварительно фильтровались через бумажный фильтр, минеральная вода перед

фильтрованием выдерживалась для дегазации на воздухе в течение 30 мин. Для исключения выхода показаний прибора за пределы калибровки (0–50 мг/дм<sup>3</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ионов) проводилось разбавление всех образцов дистиллированной водой. Вопрос о степени разбавления решался на основании содержания SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, заявленного производителями (таблица 2). Для установления необходимой степени разбавления в воде с неизвестным содержанием сульфат-ионов (например, из природных источников) можно проводить предварительные измерения, и если показания прибора не выходят за пределы калибровки, в разбавлении нет необходимости. ГОСТ [9] предлагает провести предварительные измерения без использования прибора, в этом случае мутность растворов сравнивается визуально, из чего примерно находится необходимая степень разбавления.

Осаждение сульфат-ионов и измерение оптической плотности проводятся так же, как в случае приготовления образцов для калибровки. На основании уравнения (3) и значений оптической плотности исследуемых образцов воды с учётом степени разведения были рассчитаны значения концентраций сульфат-ионов в пробах и погрешности в их определении. Погрешность в определении содержания сульфат-ионов можно рассчитать как погрешность косвенных измерений по схеме, описанной в [12], либо в соответствии с рекомендациями «Руководства по выражению неопределённости измерений» [13] (в этой работе расчёт проводился в соответствии с [13]). Подробности расчёта погрешности требуют рассмотрения в отдельной публикации. Результаты вычислений приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Результаты измерений и вычислений

№	Описание производителя	c(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) <sup>1)</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	Разведение, раз	A	c(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) эксп., мг/дм <sup>3</sup>
1	Вода питьевая природная негазированная	0–100	2	0,025	8 ± 2
2	Вода гидрокарбонатная натриевая газированная	70–244	5	0,16	134 ± 10
3	Вода минеральная природная лечебно-столовая питьевая сульфатно-карбонатная, магниевое-кальциевая природной газации группы X	250–500	10	0,195	319 ± 20
4	Вода минеральная природная лечебно-столовая питьевая газированная	340–500	10	0,21	353 ± 20
5	Вода минеральная природная лечебно-столовая питьевая сульфатно-кальциевая негазированная	800–1400	20	0,22	739 ± 40

<sup>1)</sup> Заявленная производителями концентрация сульфат-ионов.

Для всех исследованных образцов воды результаты измерений содержания сульфат-ионов согласуются с заявленными производителями интервалами. Наибольшей погрешностью характеризуется результат для образца № 1 (25 %), что можно объяснить малой концентрацией SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в исследуемой воде. Погрешность

можно уменьшить, если провести повторные уточняющие измерения без разбавления. В целом можно констатировать, что турбидиметрический метод позволяет достаточно точно при малых затратах количественно определить содержание ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в питьевой и минеральной водах.

### Заклученне

Турбидиметрический метод относительно простой и понятный с точки зрения теории методов количественного анализа и может быть использован для определения сульфат- и хлорид-ионов в воде, сульфат- и хлорид-ионов в почвах, золе, в том числе в золе пищевых продуктов. На данном эксперименте можно наглядно показать учащимся классическую схему проведения количественного аналитического эксперимента: подготовку прибора к эксплуатации, калибровку прибора, построение градуировочного графика, получение математического уравнения, описывающего результаты калибровки, подготовку проб реальных объектов к анализу, расчёт погрешно-

стей прямых и косвенных измерений. Стоит отметить, что работа учащегося над определением свойств объекта по известной методике либо адаптация известной методики для исследования свойств объекта под руководством преподавателя с учётом практической направленности эксперимента является важным психологическим фактором, способствующим повышению самооценки, а также интереса к учёбе и исследовательской деятельности. Такие навыки будут полезны в будущем студентам учреждений высшего образования вне зависимости от профиля УВО.

**Благодарность.** Авторы благодарят компанию Wargaming за финансовую поддержку.

### Список использованных источников

1. Мычко, Д. И. Педагогическая система формирования методологической культуры на кафедре неорганической химии БГУ / Д. И. Мычко, Д. В. Свиридов // Свиридовские чтения : сб. ст. / редкол. : О. А. Ивашкевич (пред.) [и др.]. — Минск : Красико-принт, 2021. — Вып. 17. — С. 185–199.
2. Мычко, Д. И. Теоретическая модель развития исследовательской культуры учащихся в системе «средняя школа – вуз» / Д. И. Мычко, Ж. А. Цобкало, Н. И. Трус // Свиридовские чтения : сб. ст. / редкол. : О. А. Ивашкевич (пред.) [и др.]. — Минск : БГУ, 2008. — Вып. 4. — С. 271–276.
3. Цобкало, Ж. А. Организация научно-исследовательской работы старшеклассников как фактор развития их самообразовательных и инновационных способностей / Ж. А. Цобкало // Свиридовские чтения : сб. ст. / редкол. : О. А. Ивашкевич (пред.) [и др.]. — Минск : БГУ, 2011. — Вып. 7. — С. 255–262.
4. Мычко, Д. И. Обучающе-исследовательский принцип и его значение для средней школы / Д. И. Мычко // Хімія : праблемы выкладання. — 2000. — № 4. — С. 35–45.
5. Мычко, Д. И. Исследовательский подход как стратегия обучения в инновационном обществе / Д. И. Мычко // Хімія : праблемы выкладання. — 2011. — № 10. — С. 3–17.
6. Цобкало, Ж. А. Развитие исследовательской деятельности учащихся при проведении обобщающего практикума / Ж. А. Цобкало, Д. И. Мычко // Химия в школе. — 2003. — № 8. — С. 65–70.
7. Основы аналитической химии: в 2 т. : учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / Н. В. Алов, Ю. А. Барбалат, А. Г. Борзенко [и др.]; под ред. акад. Ю. А. Золотова. — 5-е изд., стер. — М. : Издательский центр «Академия», 2012. — Т. 2. — 416 с.
8. Ширяев, С. Д. Фотоколориметрия на внеурочных занятиях / С. Д. Ширяев // Химия в школе. — 2021. — № 9. — С. 68–71.
9. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфат-ионов: ГОСТ 31940 – 2012. — Введён впервые; введ. 03.12.12.
10. Савицкая, Т. А. Коллоидная химия: опорный конспект лекций для студентов специальности 1-31 05 01 «Химия» / Т. А. Савицкая, Д. А. Котиков. — Минск : БГУ, 2008. — 132 с.
11. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии: учебник для вузов / Д. А. Фридрихсберг. — 3-е изд., испр. — СПб. : Химия, 1995. — 400 с.
12. Блохин, А. В. Теория эксперимента. Курс лекций : в 2 ч. / А. В. Блохин. — Минск : БГУ, 2002. — Ч. 2. — 67 с.
13. Руководство по выражению неопределённости измерения / пер. с англ.; под ред. В. А. Слаева. — СПб. : ГП ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 1999. — 134 с.