Н.А. Кусакина, Т.И. Бокова, Г.П. Юсупова

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методическое пособие для выполнения лабораторных работ и самостоятельной подготовки студентов



Новосибирск 2015

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н.А. Кусакина, Т.И. Бокова, Г.П. Юсупова

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методическое пособие для выполнения лабораторных работ и самостоятельной подготовки студентов

Новосибирск 2015

УДК 543.5 (075)
ББК 24.4 я 7
Б 786 А 64

Кусакина Н.А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа/ Новосиб. гос. аграр. ун-т; Н.А. Кусакина, Т.И. Бокова, Г.П. Юсупова, – 2-е издание, исправленное. – Новосибирск, 2015. – 116 с.

Рецензенты: канд. хим. наук Н.В. Кандалинцева
канд. биол. наук И.И. Бочкарева

В учебном пособии приведены лабораторные работы и вопросы для самостоятельной работы студентов очного отделения. В разделе «Качественный анализ» дана классификация катионов и анионов, представлены основные качественные реакции. По количественному анализу рассматриваются основные химические методы анализа: гравиметрия и титриметрия. Рассмотрены расчеты, используемые в количественном анализе. В четвертом разделе пособия рассмотрены теоретические основы физико-химических методов анализа. Отражены вопросы применения инструментальных методов для анализа биологических объектов и пищевых продуктов.

.

Учебное пособие предназначено для студентов 1-го и 3-го курсов биолого-технологического факультета очной формы обучения, обучающихся по направлениям подготовки:

27.03.01 *Стандартизация и метрология*
19.03.03 *Продукты питания животного происхождения*
19.03.04 *Технология продукции и организация общественного питания*
38.03.07 *Товароведение*

Утверждено и рекомендовано к изданию учебно-методическим советом биолого-технологического факультета (протокол № 6 от 19 ноября 2015г.).

© Кусакина Н.А., Бокова Т.И., Юсупова Г.П., 2015
© Новосибирский государственный аграрный университет,

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основу методического пособия положен план лабораторно-практических занятий по аналитической химии, разработанный на кафедре химии Новосибирского государственного аграрного университета.

Учебное пособие состоит из четырех разделов: метрологические основы аналитической химии, качественный анализ, количественный анализ и физико - химические методы анализа.

Нами была поставлена цель: в предельно краткой форме изложить основы практического курса по аналитической химии, не углубляясь в отдельные виды методов количественного анализа.

Авторы благодарят рецензентов доцентов канд. хим. наук Н.В. Кандалинцеву (Новосибирский государственный педагогический университет) и канд. биол. наук И.И. Бочкареву (Новосибирская государственная академия водного транспорта) за ценные рекомендации при подготовке данного издания.

В пособии используются следующие символы, акцентирующие внимание студента:

ЛабРаб – лабораторная работа;

??? - контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы.

Аналитическая химия — это наука о методах качественного и количественного изучения состава вещества. В настоящее время химический анализ является одним из основных способов контроля продуктов питания, состава воздуха, воды, почв, удобрений, лекарственных препаратов. В последнее время появилось много частных предприятий по производству полуфабрикатов и готовой продукции, но ни одно производство не может выпускать качественную продукцию, отвечающую всем требованиям государственных стандартов, без лабораторного контроля на всех этапах.

Анализ может быть качественным и количественным. Качественный анализ предназначен для определения элементов, ионов, соединений, входящих в состав анализируемого вещества. Задача количественного анализа - определить количество элементов в соединениях и химических соединений в смесях. Качественный анализ предшествует количественному.

Теоретической основой аналитической химии являются знания, полученные при изучении общей, неорганической химии. Большое значение при изучении аналитической химии имеют знания основных законов химии, понятий о концентрации растворов, закона действия масс и химического равновесия, теории электролитической диссоциации, ионных реакций, гидролиза солей.

Аналитическая химия тесно связана с другими науками: физикой, математикой, биологией. Эти связи являются сложными, поэтому иногда очень трудно провести грань между фундаментальными науками. Это еще более усиливает значение аналитической химии в современном научном обществе, а следовательно, и для подготовки грамотных специалистов, владеющих методами аналитической химии.

Химические методы анализа сегодня не удовлетворяют современным требованиям. Для управления технологическими и биологическими процес-

сами нужны быстрые методы анализа. Физико-химические методы анализа отличаются высокой чувствительностью и быстротой выполнения.

Инструментальные методы анализа занимают ведущее место в системе агрохимической службы страны, важную роль они приобретают при контроле загрязненности окружающей среды.

Среди основных физико-химических методов широкое применение находят электрохимические, оптические и хроматографические.

Электрохимические методы анализа основаны на использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией анализируемого раствора и поддающийся измерению, может служить аналитическим сигналом.

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

Хроматография - современный метод, позволяющий быстро и надежно определить содержание отдельных компонентов в смесях, концентрировать и идентифицировать компоненты. В биологии и агропромышленной сфере метод находит широкое применение для обнаружения пестицидов, контроля чистоты пищевых продуктов, очистки веществ.

Мы будем признательны читателям за критические замечания и полезные советы, предложения по совершенствованию данного издания.

ПРАВИЛА ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ

При работе в химической лаборатории должное внимание следует уделять мерам предосторожности.

Лучшей мерой предосторожности является работа с малыми количествами реактивов. В этом одно из преимуществ полумикрометода.

Внимательная и аккуратная работа предохранит от пореза рук стеклом, ожогов горячими предметами и концентрированными кислотами или щелочами. При нагревании нельзя держать пробирки и колбы отверстием к себе или к работающему рядом, нельзя наклонятся над отверстием сосуда, в котором протекает реакция.

Если на кожу попала концентрированная кислота, то ее следует тотчас же смыть большим количеством воды, после чего промыть пораженное место раствором соды или разбавленным раствором аммиака; при попадании на кожу щелочи тщательно промыть водой, а затем - разбавленным раствором слабой кислоты.

В случае ожогов, полученных от прикосновения к горячей аппаратуре, надо обожженное место закрыть марлей, пропитанной 2%-м раствором перманганата калия или 3%-м раствором танина.

При порезах рук стеклом следует в первую очередь удалить из раны осколки стекла, затем смыть кровь 2%-м раствором перманганата калия и, смазав рану йодной настойкой, забинтовать. Необходимые медикаменты всегда имеются в лабораторной аптечке.

Испытывать газы на запах нужно осторожно: пробирку следует держать в полувытянутой левой руке так, чтобы отверстие находилось ниже уровня носа, и правой рукой направлять к себе слабый ток воздуха. При отравлении сероводородом, хлором, бромом необходимо вывести пострадавшего на воздух.

Огнеопасные вещества, такие как водород, светильный газ, бензин, эфир и другие, надо держать подальше от огня. Каждый студент должен знать, где в лаборатории находятся простейшие средства огнетушения: вода, песок, кошма (одеяло), огнетушитель, а также уметь ими пользоваться.

Надо хорошо помнить, что в химической лаборатории требуется особая внимательность, добросовестность и аккуратность при выполнении лабораторных работ. Это обеспечит успех работы.

При выполнении лабораторных работ по электрохимическим и оптическим методам анализа запрещается оставлять в лаборатории без присмотра включенные приборы.

Раздел 1. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Химический анализ - многостадийный процесс. Можно выделить следующие этапы анализа любого объекта: постановка задачи, выбор метода и схемы анализа, отбор пробы, подготовка пробы к анализу, проведение измерения, обработка результатов измерений. Это деление условно: каждый этап может быть относительно сложным и состоять из многих отдельных стадий. В данном разделе рассмотрим выбор метода химического анализа и обработку результатов измерений, а также некоторые общие положения этапа «измерения».

Основная задача химического анализа – определение количества вещества, поэтому прежде чем перейти к рассмотрению этапов анализа, условимся о единицах количества вещества и способах выражения концентрации, которые будут использованы в этой книге.

1.1. Единицы количества вещества и способы выражения концентраций

Единицы количества вещества

Моль. За единицу количества вещества принят один моль. Это такое количество вещества, которое содержит столько условных частиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода – 12, т.е**.** 6,02045 $\cdot 10^{23}$**.**

Для обозначения количества молей вещества используют символ *n***.**

Молярная масса (M) – это масса 1 моля вещества. Если имеется вещество массой m, то M= m/n. Молярная масса имеет размерность г/моль.

Молярный объем (V_0) – это объем 1 моля вещества при нормальных условиях. Обычно эту величину используют для газов, в этом случае V_0=22, 4 $л \cdot моль^{-1}$**.**

Молярный заряд (Q) – это общий заряд 1 моля вещества. Для однозарядных частиц Q=96485 $Кл \cdot моль^{-1}$ (число Фарадея, F), для z-зарядных Q=zF.

Способы выражения концентрации

Молярная концентрация (C) – отношение числа молей растворенного вещества к объему раствора.

Массовая концентрация – отношение массы растворенного вещества *m* к объему раствора V, единицы массовой концентрации $кг \cdot дм^{-3}$ или $кг \cdot л^{-1}$, а также кратные дольные единицы.

Объемная концентрация – отношение объема растворенного вещества к объему раствора.

Часто состав раствора или других объектов выражают в доле компонента от общего количества вещества.

«Доля» означает отношение числа частей компонента к общему числу частей объекта. В зависимости от выбранной единицы различают молярную (α), массовую (ω), объемные (φ) доли:

$$\alpha = \frac{n_i}{\sum n}, \qquad \omega = \frac{m_i}{\sum m}, \qquad \varphi = \frac{V_i}{\sum V}.$$

Долю выражают в процентах (массовую долю, выраженную в процентах, называют *процентной концентрацией*).

Моляльность – количество вещества в единице массы(1кг) растворителя.

1.2 Выбор метода анализа

Метод – это совокупность принципов, положенных в основу анализа безотносительно к конкретному объекту и определяемому веществу.

Методика – подробное описание всех условий и операций проведения анализа определенного объекта.

Чувствительность - метода или методики определяется тем минимальным количеством вещества, которое можно обнаруживать или определять данным методом.

Избирательность метода

Необходимо учитывать физические свойства анализируемого объекта: его агрегатное состояние, летучесть, гигроскопичность, механическую прочность и т.д. Определяющими при выборе метода анализа являются химические свойства образца. При этом важно знать и принимать во внимание: химические свойства основы образца, часто называемой матрицей анализируемого объекта; качественный химический состав образца; химические свойства определяемого компонента и сопутствующих примесей.

Точность анализа – это собирательная характеристика метода или методики, включающая их правильность и воспроизводимость.

Экспрессность метода

Требование к *экспрессивности,* т.е. быстроте проведения анализа, часто выдвигается как одно из основных при выборе метода или методики анализа.

Стоимость анализа

При выборе метода анализа нередко большую роль, особенно при проведении серийных и массовых анализов, играет *стоимость химического анализа*, куда входит стоимость используемой аппаратуры, реактивов, рабочего времени аналитика и иногда самой анализируемой пробы.

Автоматизация анализа

При проведении массовых однородных анализов следует выбирать метод, допускающий автоматизацию анализа, которая позволяет облегчить труд аналитика, заменив многие ручные, трудоемкие операции автоматическими, снизить погрешности отдельных операций, увеличить скорость проведения анализа, снизить его стоимость, проводить анализ на расстоянии и т.д.

Аналитический сигнал. Измерение

После отбора и подготовки пробы наступает стадия химического анализа, на которой и проводят обнаружение компонента или определение его количества. С этой целью измеряют *аналитический сигнал*. В отдельных случаях возможно непосредственное определение содержания.

В случае необходимости обнаружения какого-либо компонента обычно фиксируют *появление* аналитического сигнала – появление осадка, окраски, линии в спектре и т.д. Появление аналитического сигнала должно быть надежно зафиксировано. При определении количества компонента измеряют *величину* аналитического сигнала: массу осадка, силу тока, интенсивность линии спектра и т.д.

При измерении аналитического сигнала учитывают наличие полезного аналитического сигнала, являющегося функцией содержания определяемого компонента, и *аналитического сигнала фона,* обусловленного примесями определяемого компонента и мешающими компонентами в растворах, растворителях и матрице образца, а также «шумами», возникающими в измерительных приборах, усилителях и другой аппаратуре.

На основании существующей зависимости между аналитическим сигналом и содержанием находят концентрацию определяемого компонента. Обычно при этом используют методы *градуировочного графика*, стандартов или добавок. Описанные в литературе другие способы определения содержания компонента, как правило, являются модификацией этих трех основных методов.

Во всех методах определения неизвестного содержания компонента используют функциональную зависимость y=Sx. *Коэффициент чувствительности S* (иногда его называют просто чувствительность) характеризует отклик аналитического сигнала на содержание компонента. *Коэффициент чувствительности* – это значение первой производной градуировочной функции при данном определенном содержании.

При проведении химического анализа обычно не ограничиваются *единичным определением*, а проводят несколько *параллельных определений* (как правило, 3-5) для одной и той же пробы в одинаковых условиях. Средний результат параллельных определений называют *результатом анализа* и обозначают через $\bar{c}$ или $\bar{x}$. Отклонение результата анализа от истинного содержания определяемого компонента ($c_{ист}, x_{ист}$) называют *погрешностью* (или *ошибкой*) определения.

Погрешности химического анализа

Погрешностью измерения называют отклонение результата измерения от истинного значения измеряемой величины.

Отношение абсолютной погрешности измерения к истинному значению измеряемой величины называется относительной погрешностью измерения.

Погрешность измерения, которая при повторных измерениях остается постоянной или закономерно изменяется, называется систематической погрешностью.

Погрешность, которая при повторных измерениях изменяется случайным образом, называется случайной погрешностью измерения.

Грубые погрешности, существенно превышающие ожидаемые при данных условиях, называются промахами.

??? Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Единицы количества вещества Способы выражения концентрации растворов.
2. Содержание аскорбиновой кислоты в настое шиповника составляет 5,5 мг в 1 л. Выразите содержание аскорбиновой кислоты в массовой доле.
3. Как рассчитывается фактор эквивалентности кислот, оснований, солей?
4. Укажите фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента фосфорной кислоты в следующих реакциях:

$$H_3PO_4 + KOH = KH_2PO_4 + H_2O$$
$$H_3PO_4 + 2KOH = K_2HPO_4 + H_2O$$
$$H_3PO_4 + 3KOH = K_3PO_4 + H_2O$$

5. Написать математические выражения закона эквивалентов.
6. Что такое метод и методика проведения анализа?
7. Чем определяется чувствительность метода или методики анализа?
8. Что такое экспрессность метода?
9. Приведите 5-7 примеров аналитических сигналов, измерение которых лежит в основе методов химического анализа.
10. Что называют погрешностью химического анализа? Какие погрешности бывают?

Раздел 2. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Качественный анализ - совокупность химических, физико-химических, физических методов, применяемых для обнаружения и идентификации элементов, ионов или соединений, входящих в анализируемое вещество, или смесь веществ.

Качественный анализ всегда предшествует количественному.

Термины и понятия качественного анализа

1.Аналитическая (качественная) реакция - это реакция, которая сопровождается заметным внешним эффектом, позволяющим установить, что химический процесс происходит: с выделением или растворением осадка, изме-

нением окраски анализируемого раствора, выделением газообразных веществ.

2.Специфическая реакция - это реакция, которая позволяет обнаружить ион в присутствии любых других ионов.

3.Чувствительность реакции - свойство реакции обнаружить минимальное количество вещества в минимальном объеме раствора. Количественно чувствительность реакций характеризуют двумя величинами: обнаруживаемым минимумом и минимальной концентрацией.

4.Обнаруживаемый минимум – наименьшая масса иона, которую удается обнаружить данной реакцией, выражается в микрограммах (1мкг=10^{-6}г).

5.Минимальная концентрация показывает, при каком разбавлении раствора аналитическая реакция еще дает положительный результат.

6.Групповой реактив - реактив, действующий внешне одинаково на группу ионов и позволяющий выделить эту группу из сложной смеси.

*7.*Мешающие ионы - это ионы, присутствие которых в растворе не позволяет увидеть внешний эффект реакции от действия реактива на определенный ион.

Удалить ион из раствора - понизить концентрацию иона до минимального значения.

8.Проверить полноту осаждения - после удаления иона из раствора убедиться в отсутствии удаляемого иона путем повторного добавления реактива - осадителя.

Виды учебных занятий при качественном анализе

1. Выполнение качественных реакций на конкретный ион с четким соблюдением всех условий проведения каждой реакции и наблюдением за внешним эффектом реакции. В этом случае точно известно, что данный ион в растворе есть, а мешающие ионы отсутствуют.

2. Решение аналитической задачи, т.е. анализ качественного состава исследуемого раствора. Здесь не известно, какие ионы есть в растворе. Добавляя к испытуемому раствору определенные реактивы, получают или не получают внешние эффекты, на основании чего делают выводы о наличии или отсутствии ионов в растворе и их количестве (рис. 1).



Рис 1. Схема проведения анализа

Два способа решения аналитической задачи

1.*Дробный метод анализа* - обнаружение ионов с помощью специфических реакций в отдельных порциях анализируемого раствора, проводимое в любой последовательности.

2.*Систематический анализ* - это определенная последовательность выполнения аналитических реакций, при которой каждый ион открывается лишь после того, как будут открыты и удалены все другие ионы, мешающие его обнаружению.

Оборудование и приемы работы при выполнении реакций и анализов

Для проведения лабораторных работ полумикрометодом (для исследования берут 50 мг сухого материала или 1 мл раствора) применяют следующее оборудование:

1.Ящик-лаборатория, в гнездах которого размещены реактивы.

2.Реактивные склянки типа капельниц. Служат для хранения реактивов и пользования ими. Склянки снабжены надписью (названием реактива) и расположены в ящике в определенном порядке по группам катионов.

3.Полумикропробирки цилиндрической и конической формы. Первые служат для проведения реакций, вторые преимущественно для центрифугирования, т.е. для отделения жидкости от находящихся в ней твердых частиц.

4.Стаканы и микроколбы. Используются для проведения реакций осаждения при разделении групп катионов, анионов и хранения растворов.

5.Капиллярные пипетки. Предназначены для взятия растворов и отделения небольших количеств раствора от осадка.

6.Стеклянные палочки. Необходимы для перемешивания раствора.

7. Водяная баня. Служит для нагревания растворов и представляет собой стеклянный или фарфоровый стаканчик объемом 50-100 мл. Этот стаканчик имеет металлическую вставку из латуни или цинка с отверстиями для пробирок.

8.Часовые и предметные стекла для выполнения реакции, фарфоровые чашечки небольшого размера (диаметром около 30мл) для выпаривания жидкостей, промывалки.

9.Центрифуга. Служит для отделения осадков от раствора, причем из различных систем, наиболее удобна электрическая центрифуга. При работе с центрифугой необходимо строго следить за равномерным распределением нагрузки (пробирки с жидкостью обязательно должны быть равной массы). Работа на центрифуге с одной пробиркой или двумя неуравновешенными воспрещается. Включать центрифугу в электрическую сеть можно только после правильного размещения пробирок и закрепления крышки шарнирными замками.

Приемы работы при выполнении реакций

1.Все операции проводятся с веществом в малых объемах. При изучении

реакции на ионы применяют самое большое 0,1 - 0,2 мл раствора, что соответствует 2-4 каплям. При открытии ионов в смеси и решении задач для анализа берут 1 -3 мл раствора.

2.Реактивы прибавляют (ни в коем случае не прикасаться капельницей к стенкам пробирки во избежание загрязнения) по каплям до завершения реакции, не допуская большого избытка их.

3.Чтобы реакция проводилась в определенной среде (кислой, щелочной), необходимо в этом убедиться, для чего из тщательно перемешанного раствора с помощью стеклянной палочки берут каплю его и переносят на кусочек индикаторной бумаги (например, лакмусовой).

4.Если в результате реакции должен получиться осадок, надо следить за тем, чтобы исследуемый раствор и реактив были прозрачными, т.е. чтобы в них не было взвешенных частиц, видимых невооруженным глазом. В противном случае реактив и раствор следует профильтровать или отцентрифугировать.

5.Прежде чем прибавить осадитель к анализируемому раствору, надо на отдельной пробе убедиться, образуется ли вообще осадок. Если результат отрицательный, то соответствующая часть хода разделения отпадает.

6.Отделение жидкости от находящихся в ней твердых частиц проводят центрифугированием в течение 1-2 минут.

7.Проверка полноты осаждения. С этой целью к отдельной порции фильтрата добавляют осадитель, и если происходит образование осадка или мути, то доосаждают. Если фильтрат при этом остается прозрачным, можно делать вывод о полном осаждении. При работе с центрифугатом полное осаждение и доосаждение проводят непосредственно в центрифужной пробирке, причем после каждого добавления 2-3 капель осадителя раствор встряхивают и центрифугируют.

Отделение образовавшегося осадка от центрифугата производят посредством капиллярной пипетки. Для этого пипетку вводят в наклоненную пробирку так, чтобы она опиралась о край пробирки, а кончик капилляра был близок к осадку. После наполнения жидкостью пипетку закрывают указательным пальцем и переносят раствор в пробирку. Взмученный раствор подлежит вторичному центрифугированию. При достаточно плотном осадке большую часть центрифугата осторожно сливают (декантируют), а остаток раствора снимают пипеткой. Если осадок требуется для работы, то его промывают.

8.Осадки с целью удаления всех неосажденных ионов и избытка осадителя промывают 2-3 раза дистиллированной водой. При центрифужном методе промывание проводят в центрифужной пробирке. Промывной центрифугат отбрасывают.

Лабораторный журнал

Смысл любого эксперимента - провести опыт, увидеть результат опыта (внешний эффект) и объяснить полученный результат. Для фиксации хода и результатов эксперимента используют лабораторный журнал.

Журнал – основной отчетный документ студента, в котором записывается вся его самостоятельная работа.

В журнал немедленно после выполнения каждой операции заносятся все наблюдения.

Проделанные реакции на ионы записывают в журнал по схеме:

а) аналитическая группа:

б) название изучаемого иона;

в) характерные признаки реакции: вид и цвет осадка, отношение осадка к растворителям, цвет раствора;

г) условия, в которых проводят реакцию (среда, концентрация, температура и т.д.);

д) уравнения проделанных характерных реакций и действие группового реактива, причем реакции записывают в молекулярной и ионной (обычно сокращенной) формах. Например, реакцию на ион *Na* записывают так:

$NaCl + KH_2SbO_4 = KCl + NaH_2SbO_4$ (молекулярная форма);

$Na^+ + Cl^- + K^+ + H_2SbO_4^- = K^+ + Cl^- + NaH_2SbO_4$ (полное ионно-молекулярное уравнение);

$Na^+ + H_2SbO_4^- = NaH_2SbO_4$ (сокращенное ионно-молекулярное уравнение);

е) подбор коэффициентов в окислительно - восстановительных реакциях проводят на основании электронного баланса.

При выполнении контрольных задач на открытие ионов в смеси делают соответствующую запись. Надо отмечать:

а) результаты предварительных испытаний;

б) ход анализа в форме краткого перечня проводившихся операций;

в) указать, обнаружены ли отдельные ионы и какие применялись реакции. В выводах перечисляют обнаруженные ионы.

2.1 Анализ катионов

Классификация катионов

Применяют два основных варианта классификации катионов:

- сероводородный;
- кислотно-шелочной.

В основе классической сероводородной (сульфидной) системы качественного анализа лежит растворимость сульфидов. Преимущество этой классификации ионов заключается в том, что многие катионы с S^{2-} дают цветные осадки. Но в процессе работы применяется сероводород с резким удушливым запахом, который требует специально оборудованных лабораторий с мощной вытяжной системой. В учебных лабораториях H_2S и, следовательно, сероводородная классификация почти не используются.

Кислотно-щелочная система, разработанная в свое время С.Д. Бесковым и О.А. Слизковской, основана на различном отношении катионов к кислотам, щелочам и водному раствору аммиака. В соответствии с этим принципом классификации все катионы делятся на шесть аналитических групп (табл. 1).

Таблица 1 .Кислотно-щелочная классификация катионов

	Аналитическая группа					
Показатель	I	II	III	IV	V	VI
	K^+, Na^+, NH_4^+	Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}	Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} (Pb^{2+})	Al^{3+},Cr^{3+}, Zn^{2+},Sn^{2+}, Sn^{4+},As^{5+}, As^{3+}	Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}	Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}
Характеристика группы	Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде	Хлориды не растворимы в воде и разбавленных кислотах	Сульфаты не растворимы в воде и кислотах	Гидроксиды амфотерны, растворимы в избытке щелочи	Гидроксиды не растворимы в избытке щелочи	Гидроксиды образуют растворимые аммиакаты
Групповой реагент	Не имеет	2 н раствор H Cl	2 н раствор H_2SO_4	Избыток 4 н р-ра NaOH или KOH	Избыток 25%-го р-ра NH_4OH	Избыток 25% -го р-ра NH_4OH
Характер полученных соединений	Раствор K^+, Na^+, NH_4^+	Осадок AgCl $PbCl_2$ Hg_2Cl_2	Осадок $BaSO_4$, $SrSO_4$ $CaSO_4$ ($PbSO_4$)	Раствор AlO_2^-, CrO_2^-, ZnO_2^{2-}, SnO_3^{2-}, AsO_3^{2-}	Осадок $Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Bi(OH)_3$ $HSbO_2$ $HSbO_3$	Раствор $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$ $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ $[Co(NH_3)_4]^{2+}$ $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$

LabRab Лабораторная работа №1. Реакции катионов первой и второй аналитических групп

Первая аналитическая группа катионов: K^+, Na^+, NH_4^+. В нее входят катионы щелочных металлов, соли которых в большинстве своем хорошо растворимы. Группового реактива нет. Все катионы одновалентны, окраски не имеют.

Реакция открытия иона K^+

Кислая виннонатриевая соль (гидротартрат натрия) дает белый кристаллический осадок:

$KC1+NaHC_4H_4O_6 = NaC1 + KHC_4H_4O_6 \downarrow$,

Условия проведения реакции:

1) строго нейтральная среда раствора;
2) достаточно высокая концентрация ионов калия в растворе;
3) холод (для облегчения выпадения осадка);
4) трение стеклянной палочкой о стенки пробирки ускоряет процесс образования осадка, так как создаются центры кристаллизации;
5) отсутствие мешающих ионов (открытию K^+ мешают все ионы, кроме Na^+*).*

Реакция открытия иона Na^+

Кислый ортосурмянокислый калий (дигидроантимонат калия) образует белый кристаллический осадок:

$NaC1+ KH_2SbO_4= KCl+ NaH_2SbO_4\downarrow$

Условия проведения реакции:

1) нейтральная или слабощелочная среда раствора;
2) концентрированный раствор, так как из разбавленных растворов в связи с малой чувствительностью ион Na^+ можно не обнаружить;
3) холод;
4) трение стеклянной палочкой о стенки пробирки ускоряет процесс образования осадка, так как создаются центры кристаллизации;
5) отсутствие мешающих ионов (открытию Na^+ мешают все ионы, кроме K^+*).*

Реакции открытия иона NH_4^+

1.Специфическая реакция. Едкие щелочи *KOH, NaOH* вытесняют из раствора аммиак, который можно обнаружить:

а) по запаху;

б) по посинению влажной красной лакмусовой бумажки. Реакция взаимодействия солей аммония со щелочами, например с *NaOH,* протекает по уравнению:

$NH_4Cl + NaOH = NaC1 + NH_3 \uparrow + H_2O$

Условия проведения реакции:

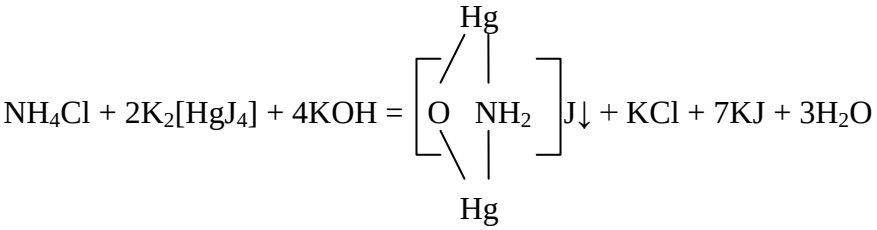
1) реакцию следует проводить при pH>9;

2) раствор необходимо нагревать;

3) влажную индикаторную бумажку надо держать так, чтобы она не касалась стенок пробирки и жидкости;

4)в качестве индикатора применяют лакмусовую влажную бумажку, которая синеет в присутствии катиона NH_4^+.

***2.*Реактив Несслера** (щелочной раствор комплексной соли) дает красно-бурый осадок йодистого меркураммония:



Реакцию проводят в пробирке или на стеклянной пластинке, на которую помещают каплю разбавленного раствора соли NH_4^+ и прибавляют 2-3 капли реактива Несслера.

Условия проведения реакции:

- при выполнении опыта необходимо брать избыток реактива Несслера, так как осадок растворим в солях аммония.

Вторая аналитическая группа катионов (Ag^+, Pb^{2+}, $[Hg_2]^{2+}$) характеризуется нерастворимостью их хлоридов в воде. Групповым реактивом здесь является раствор *HC1* (или любой ее соли), с которым каждый из ионов дает белый осадок.

Идентификация ионов основана на различных свойствах осадков их хлоридов*:*

$PbC1_2$ - растворяется в горячей воде;

AgC1 - растворяется в концентрированном растворе NH_4OH;

Hg_2Cl_2- не растворяется ни в горячей воде, ни в концентрированном растворе NH_4OH, но при действии NH_4OH белый осадок хлорида ртути чернеет.

Реакции открытия иона серебра Ag^+

Все три реакции проводятся в одной пробирке последовательно:

1.$AgNO_3$+ HC1 = HNO_3+$A_8Cl\downarrow$

Раствор азотной кислоты, образующийся в ходе реакции над осадком, необходимо осторожно слить, иначе оставшиеся две реакции могут не получиться.

2.Белый творожистый осадок *AgC1* растворяется в концентрированном аммиаке *(NH_4OH) с* образованием комплекса - аммиаката серебра:

$AgC1\downarrow + 2NH_4\,OH_{(конц)} = [Ag(NH_3)_2\,]^+Cl^- + 2H_2O$

3. Аммиачный комплекс устойчив только в щелочной среде и разрушается в кислой:

$[Ag\,(NH_3\,)_2\,]C1 + 2HNO_3 = 2NH_4\,NO_3 + AgCl\downarrow$

Условия проведения реакций:

1) нежелателен избыток *HCl;*

2) для растворения осадка *AgC1* использовать концентрированный раствор NH_4OH (до полного исчезновения осадка);

3) HNO_3 к раствору комплекса добавлять до кислой среды (убедиться с помощью индикатора).

Реакции открытия ионов свинца Pb^{2+}

1. С групповым реактивом образует малорастворимый осадок $PbC1_2$, растворимый в горячей воде (убедиться практически):

$Pb(NO_3)_2 + 2HC1 = PbC1_2\downarrow + 2HNO_3$

Примечание: $PbCl_2$, частично растворим в холодной воде. Для удаления Pb^{2+} из раствора используют карбонаты:

$2Pb(NO_3)_2+(NH_4)_2CO_3+ 2NH_4OH = (PbOH)_2CO_3\downarrow+ 4HNO_3 + 4NH_3\uparrow$

Специфическая реакция «золотой дождь» с KI:

$Pb(NO_3)_2 + 2KI=PbI_2+2KNO_3$

Желтый осадок PbI_2 растворяется в горячем растворе уксусной кислоты. При охлаждении выпадает вновь в виде золотистых кристаллов.

Примечание: желтый цвет осадка PbI_2 обусловлен йодом, а не свинцом (осадок *AgI* тоже желтого цвета, но с другим оттенком).

Условия проведения реакции:

1) получить осадок PbI_2, взять его небольшое количество, добавить горячей воды и несколько капель CH_3COOH;

2) раствор охладить проточной водой до появления «золотого дождя» по всему объему раствора. Осадок наблюдать в отраженном свете.

Реакции открытия иона ртути $[Hg_2]^{2+}$

Обе реакции проводят в одной пробирке последовательно.

1. С групповым реактивом образуется белый осадок хлорида ртути:

$$Hg_2SO_4 + 2HCl = Hg_2Cl_2\downarrow + H_2SO_4$$

Примечание: ион Hg^{2+} (в отличие от $[Hg_2]^{2+}$) не дает осадка с *HC1,* это катион шестой аналитической группы (см. табл. 1).

2. Специфическая реакция: белый осадок Hg_2C1_2 чернеет при действии на него концентрированным раствором NH_4OH:

$$Hg_2Cl_2 + NH_4OH\ (конц) = [NH_2Hg]Cl + Hg + NH_4Cl + 2H_2O$$

Примечание: белый осадок Hg_2C1_2 окрашивается в черный цвет из-за выделения на его поверхности мелкодисперсной металлической ртути (см. уравнение реакции).

??? Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Дать определения понятиям: групповой реактив, «мешающие ионы».
2. Написать уравнение реакции действия гидротартрата натрия на соли, содержащие ионы калия, аммония.
3. $Na_3[Co(NO_2)_6]$, дать название данному соединению. Написать уравнение первичной и вторичной диссоциации.
4. На какой из ионов первой аналитической группы действует $Na_3[Co(NO_2)_6]$? Написать уравнение в молекулярной, ионной форме.
5. Почему открывать ион Na^+ реактивом KH_2SbO_4 можно только в нейтральной или слабощелочной среде?
6. Почему перед открытием иона K^+ необходимо удалить ион NH_4^+?
7. Указать характерные реакции на ион NH_4^+. Написать уравнения этих реакций.
8. Почему карбонаты ионов второй аналитической группы в процессе анализа растворяют в уксусной кислоте?
9. Почему соляная кислота и ее соли являются групповым реактивом на ионы второй аналитической группы?
10. Специфическая реакция «золотой дождь», условия ее проведения.
11. Написать реакцию образования комплекса аммиаката серебра.

12.Почему аммиачный комплекс разрушается в кислой среде? Написать уравнение реакции.

13.Как разделить осадки $PbCl_2$, $AgCl$, Hg_2Cl_2 ?

ЛабРаб Лабораторная работа №2. Аналитическая задача: анализ смеси катионов первой и второй аналитических групп

В ходе выполнения аналитической задачи каждому студенту необходимо выяснить, какие именно катионы находятся в предложенном ему растворе.

Порядок проведения анализа

Анализируемый раствор тщательно перемешать и определить реакцию среды с помощью индикатора.

Предварительные испытания:

а) открытие иона NH_4^+ с помощью специфической реакции;

б) определить наличие катионов второй группы действием группового реактива *HCl*.

Предварительные испытания проводят в отдельных порциях анализируемого раствора!

Систематический анализ.

Схема анализа смеси катионов первой и второй групп приведена на рис. 2. Результаты предварительных испытаний позволяют выбрать порядок проведения анализа.

Анализируемый раствор перемешать и определить реакцию среды с помощью индикатора.

1. Предварительные испытания:

а) открытие иона NH_4^+ ;

б) определение наличия второй группы катионов.

2.Систематический ход анализа (см. рис.2):

а) нет ионов второй группы и NH_4^+ ;остается получить ответы о наличии ионов K^+ и Na^+, каждый из них не является мешающим для другого (в этом случае проводят аналитические операции 9 и 10);

б) нет ионов второй группы, но есть NH_4^+; проводят анализ, начиная с операции 7 (выпаривание раствора и прокаливание сухого остатка для удаления ионов NH_4^+, мешающих обнаружению ионов K^+ и Na^+);

в) есть ионы второй группы; выполняют анализ, начиная с операции 1 (отделение ионов второй группы от ионов первой группы с проверкой полноты осаждения). При этом анализ смеси начинают с анализа осадка хлоридов, так как перед началом анализа раствора ионов первой группы важно знать, есть ли в исходной смеси Pb^{2+}; от этого зависит, реализовать ли операцию 6 (удаление из раствора первой группы ионов свинца карбонатом аммония).

Осадок хлоридов второй группы отделяют фильтрованием, а анализ осадка ведут непосредственно на фильтре:

$PbCl_2$ - осадок на фильтре обрабатывают кипятком с целью растворения $PbCl_2$ (опер. 2), а полученный при этом фильтрат проверяют на наличие в нем ионов Pb^{2+} (опер. 3);оставшийся на фильтре осадок обрабатывают концентрированным раствором NH_4OH для обнаружения ионов $[Hg_2]^{2+}$ (опер. 4) и растворения $AgCl$; полученный при этом фильтрат проверяют на наличие в нем ионов Ag^+ (опер. 5).

Записи хода анализа делают по плану, предложенному выше.

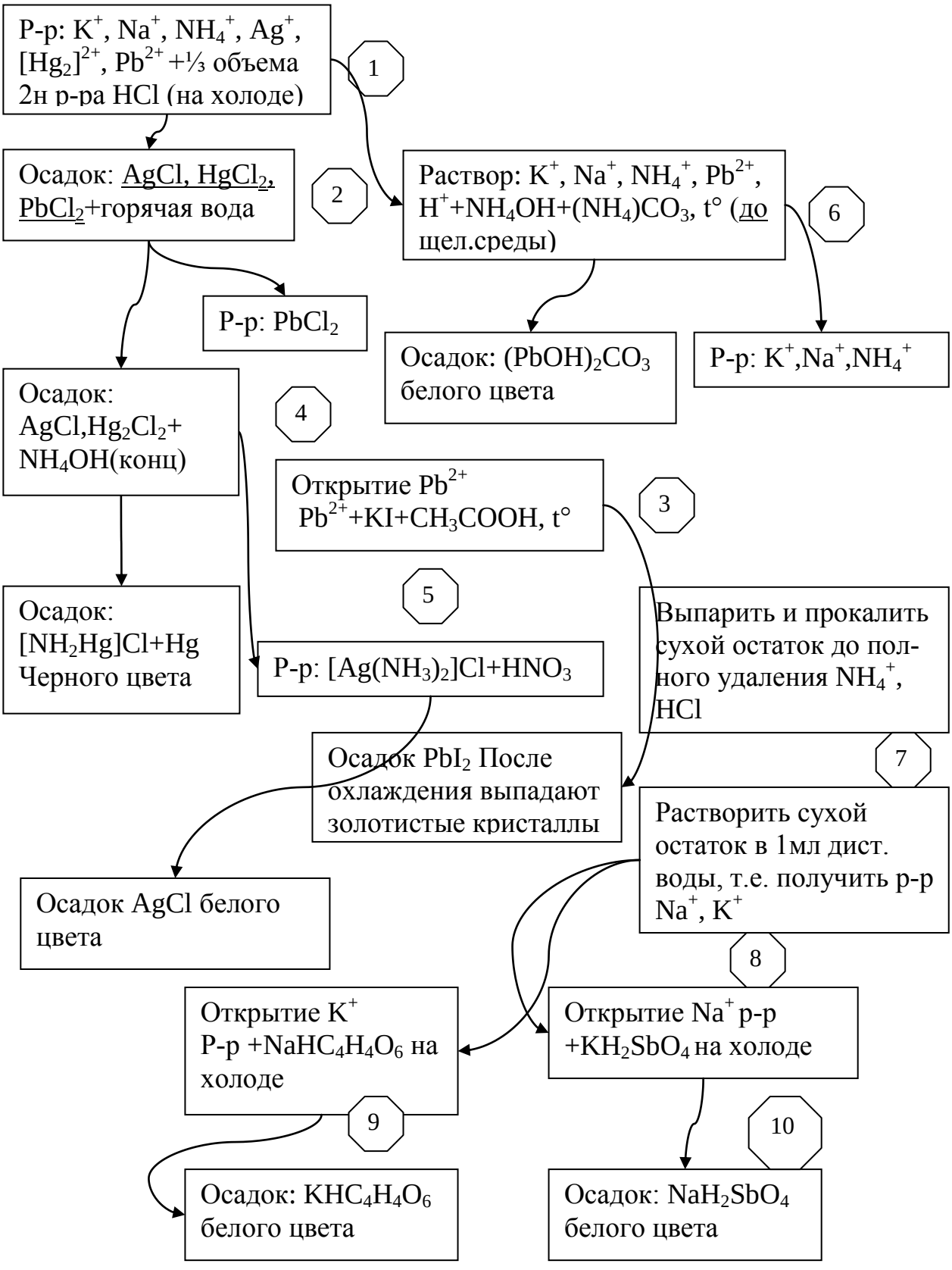


Рис.2 Схема анализа смеси катионов первой и второй групп

??? Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

3. Что такое дробный анализ, систематический анализ?
4. На чем основано разделение ионов первой аналитической группы от второй?
5. Описать ход анализа открытия иона K^+ в присутствии иона NH_4^+.
6. Что произойдет, если к осадку $AgCl$ и Hg_2Cl_2 прибавить избыток $NH_4OH_{(конц)}$?
7. Как открыть ионы K^+ и Na^+ в смеси? Написать уравнения реакций.
8. Описать ход анализа открытия иона Pb^{2+} в присутствии иона NH_4^+.
9. Почему карбонаты ионов второй аналитической группы в процессе анализа растворяют в уксусной кислоте?
10. Почему соляная кислота и ее соли являются групповым реактивом на ионы второй аналитической группы?
11. Специфическая реакция «золотой дождь», условия ее проведения.
12. Написать реакцию образования комплекса аммиаката серебра.
13. Почему аммиачный комплекс разрушается в кислой среде? Написать уравнение реакции.
14. Как разделить осадки хлорид свинца, хлорид серебра, хлорид ртути (I)?
15. Какой реагент является наиболее селективным для обнаружения иона аммония?
16. В какой цвет окрашивается пламя в присутствии ионов натрия?

ЛабРаб Лабораторная работа №3. Реакции катионов третьей и четвертой аналитических групп

Третью аналитическую группу составляют катионы Ba^{2+},Ca^{2+} и др. Данная группа катионов характеризуется нерастворимостью в воде их сернокислых солей (сульфатов). Групповой реактив - 2 н раствор серной кислоты (или ее растворимых солей).

Реакции Ba^{2+}

1. С групповым реактивом образует белый мелкокристаллический осадок, не растворимый в кислотах и щелочах:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$$

Реакция весьма чувствительна: растворимость осадка в воде 1: 400000.

2. Хромат и бихромат калия образуют желтый осадок, не растворимый в уксусной кислоте, но растворимый в сильных кислотах:

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4\downarrow, + 2KCl$$

$$2BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2BaCrO_4\downarrow + 2KCl + 2HCl$$

Последняя реакция обратима. Для полного осаждения Ba^{2+} в раствор вводят ацетат натрия *CHз COONa ,* который нейтрализует *HC1* по уравнению

$$CH_3\,COONa + HC1 = CH_3COOH + NaC1$$

Реакции Ca^{2+}

1. С групповым реактивом при достаточной концентрации выделяют белый кристаллический осадок:

$$CaC1_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HC1$$

Осадок значительно растворим в воде. Полное выделение Ca^{2+} достигается введением в раствор этанола. Следует отметить, что *$CaSO_4$* растворим в горячей *HC1* и *$(NH_4)_2SO_4$* по уравнению:

$$2CaSO_4 + 2HC1 = Ca(HSO_4)_2 + CaC1_2$$

$$CaSO_4 + (NH_4)_2SO_4 = (NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$$

Растворение $CaSO_4$ в растворе сульфата аммония используют в анализе для его отделения.

2. Щавелево-кислый аммоний (оксалат аммония) дает белый кристаллический осадок, растворимый в сильных кислотах:

$$CaC1_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4\downarrow + 2NH_4C1$$

Примечание: ион *Ba^{2+}* является мешающим обнаружению иона Ca^{2+} ; в случае их одновременного нахождения в растворе перед обнаружением Ca^{2+} нужно удалить из этого раствора ионы *Ba^{2+}* действием *$K_2Cr_2O_7$* в присутствии CH_3COONa.

Четвертую аналитическую группу составляют ионы Al^{3+}, Zn^{2+}, Cr^{3+} и др. Катионы четвертой группы образуют со щелочами гидроксиды, обладающие амфотерными свойствами. При избытке щёлочи гидроксиды данных катионов образуют растворимые в воде соединения: алюминаты, цинкаты, хромиты.

Групповой реактив - 2н раствор *NaOH* или *KOH.*

Реакции Al^{3+}

1.С групповым реактивом, т.е. при взаимодействии с NaOH или *KOH,* образуется белый аморфный осадок *$A1(OH)_3$,* растворимый как в избытке щелочи с образованием алюмината, так и в кислоте с образованием соответствующей соли:

$$AlCl_3 + 3KOH = 3KCl + Al(OH)_3\downarrow$$

$Al(OH)_3 \downarrow + KOH = KAlO_2 + 2\ H_2O$

$Al(OH)_3 \downarrow + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$

Следует отметить, что алюминат при нагревании в присутствии кристаллического *NH_4C1* снова переходит в осадок *$A1(OH)_3$:*

$KAlO_2 + NH_4C1 + H_2O = Al(OH)_3\downarrow + KCl + NH_3$

Специфическая реакция. Ализарин (спиртовый раствор, содержащий уксусную кислоту) образует окрашенные соединения розового или красного цвета со свежеосажденным гидроксидом алюминия. Так как ализарин способен давать окрашенные соединения и с другими катионами, то для устранения их влияния реакцию проводят в присутствии

$K_4\ [Fe(CN)_6]$ капельным методом.

На полоску фильтровальной бумаги наносят каплю $K_4\ [Fe(CN)_6]$, подсушивают ее и на то же место помещают каплю испытуемого раствора. В результате все мешающие катионы остаются в центре пятна в виде ферроцианидов, а алюминий за счет капиллярных сил перемещается на периферию в виде бесцветного водянистого кольца.

Для превращения алюминия в гидроксид пятно выдерживают над склянкой в парах концентрированного аммиака. Появление розовой или красной окраски после смачивания ализарином и подсушивания кольца указывает на присутствие алюминия.

Реакции Zn^{2+}

1. С групповым реактивом (т.е. с растворами щелочей *NaOH, KOH)* образуется осадок, растворимый в кислотах и в избытке щелочи с образованием цинката:

$ZnSO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + Zn(OH)_2 \downarrow$

$Zn(OH)_2 \downarrow + 2HCl = ZnC1_2 + 2H_2O$

$Zn(OH)_2 \downarrow + 2KOH = K_2ZnO_2 + 2H_2O$

2. Характерной для цинка является его способность к образованию растворимых комплексов - аммиакатов, что необходимо учитывать при его идентификации:

$Zn(OH)_2 + 4NH_3, = [Zn(NH_3)_4](OH)_2$

3. Желтая кровяная соль *$K_4[Fe(CN)_6]$* в реакции с Zn^{2+} дает белый осадок, растворимый в щелочах:

$3ZnC1_2 + 2K_4[Fe(CN)_6] = Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2 \downarrow + 6KC1$

Реакции Cr^{3+}

1. С групповым реактивом (т.е. с растворами щелочей *NaOH, KOH)* образуется осадок, растворимый в кислотах и в избытке щелочи с образованием хромита:

$Cr_2(SO_4)_3 + 6KOH = 3K_2SO_4 + 2Cr(OH)_3\downarrow$

$Cr(OH)_3\downarrow + 3HCl = CrCl_3 + 3H_20$

$Cr(OH)_3\downarrow + KOH = KCrO_2 + 2H_2O$

Хромит калия $KCrO_2$ при кипячении в силу полного гидролиза превращается в Cr(OH)з:

$KCrO_2 + 2H_2O = Cr(OH)_3\downarrow + KOH$

Суммарное уравнение:

$Cr(OH)_3\downarrow + KOH \leftarrow^{\text{нагрев } t^\circ \text{ холод}} \rightarrow KCrO_2 + 2H_2O$

Специфическая реакция. Перекись водорода H_2O_2 в щелочной среде превращает ион Cr^{3+} в ион Cr^{6+} (при этом зеленый цвет раствора переходит в желтый или оранжевый). Далее в кислой среде ион Cr^{6+} под действием H_2O_2 в перекись CrO_5 синего цвета. Реакции протекают по уравнениям:

$Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O + 10NaOH = 2Na_2CrO_4 + 3Na_2SO_4 + 8H_2O$

$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4, + H_2O$

$Na_2Cr_2O_7 + 4H_2O_2 + H_2SO_4 = 2CrO_5 + Na_2SO_4 + 5H_2O$

Порядок проведения реакции

К 2-3 каплям раствора соли $Cr_2(SO_4)з$ прибавляют 4-6 капель 2н раствора *NaOH* (до растворения осадка *Cr(OH)з* и образования хромита $NaCrO_2$), затем добавляют 2-3 капли 3%-го раствора H_2O_2 и кипятят содержимое пробирки 3-4 минуты (до тех пор, как раствор окрасится в желтый цвет). Охлажденный раствор подкисляют H_2SO_4, добавляют 5 капель смеси эфира с изоамиловым спиртом, 2-3 капли раствора H_2O_2 и энергично встряхивают. Появление интенсивно-синей окраски верхнего эфирного слоя указывает на образование CrO_5.

Образуются разнообразные перокомплексы хрома, например, в кислой среде - голубой $CrO(O_2)_2S$, где S означает молекулы воды или кислородсодержащего органического растворителя. Он в нейтральной среде фиолетовый. Его состав $CrO(O_2)_2OH$.

??? Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Какие ионы относятся к третьей аналитической группе? Указать групповой реактив.
2. Какой реагент используют для обнаружения иона кальция в растворе? Написать уравнение реакции.
3. Написать уравнение реакции открытия иона бария в растворе, используя хромат калия. Указать цвет образующегося осадка.
4. Какие ионы относятся к четвертой аналитической группе? Указать групповой реактив.
5. Написать уравнение реакции растворения $A1(OH)_3$ и $Zn(OH)_2$ в избытке щелочи (NaOH или KOH).
6. Осуществить превращения: $A1C1_3 \rightarrow A1(OH)_3 \rightarrow KAlO_2 \rightarrow A1(OH)_3$.
7. Осуществить превращения: а) $ZnSO_4 \rightarrow 2Zn(OH)_2 \rightarrow K_2ZnO_2$,
   б) $Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow KCrO_2$.
   Указать условия проведения этих реакций.
8. Написать реакцию действия перекиси водорода в щелочной среде на сульфат хрома (III).
9. Написать уравнение реакции превращения трехвалентного хрома в шестивалентный, используя в качестве окислителя $KMnO_4$. Указать признаки протекания данной реакции.
10. Какое вещество является реагентом для обнаружения иона цинка в растворе?

ЛабРаб Лабораторная работа №4. Реакции катионов пятой и шестой аналитических групп

Пятую аналитическую группу составляют катионы Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} и др. Данная группа включает в себя катионы, гидроксиды которых не растворимы в избытке едких щелочей и аммиака. Последнее и применяют в качестве группового реактива.

Реакции Fe^{2+}

1. Групповой реактив образует осадок серо-зеленого цвета, который со временем, окисляясь, переходит в бурый:

$$FeSO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + Fe(OH)_2\downarrow$$

$$4Fe(OH)_2\downarrow + 2H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3$$

2. Специфическая реакция. При взаимодействии с красной кровяной солью $K_3[Fe(CN)_6]$ образуется синий осадок «турнбулева синь»:

$$3FeSO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6] = Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 3K_2SO_4$$

Реакции Fe^{3+}

1. Едкие щелочи и аммиак образуют осадок красно-бурого цвета:

$FeCl_3+3KOH = Fe(OH)_3 \downarrow +3KC1$

2.Желтая кровяная соль $K_4[Fe(CN)_6]$ дает осадок синего цвета, называемый «берлинской лазурью»:

$4FeCl_3+3K_4 [Fe(CN)_6]= Fe_4 [Fe(CN)_6]_3\downarrow +12KCl$

3.Роданид калия *KCNS* или аммония NH_4CNS дает интенсивное красное окрашивание:

$FeCl_3$, + $+3KCNS \leftrightarrow Fe(CNS)_3 + 3KC1$

Реакции Mn^{2+}

1. С групповым реактивом образует осадок гидроксида марганца белого цвета, который быстро темнеет вследствие окисления его до марганцовистой кислоты:

$MnSO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + Mn (OH)_2 \downarrow$

$Mn(OH)_2 \downarrow + 2O_2 = 2H_2MnO_3$

2. *Специфическая реакция*. Окислители в кислой среде, например PbO_2 в азотной кислоте, переводят *Mn* двухвалентный в марганец семивалентный, имеющий малиновый цвет:

$2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$

Условия проведения реакции:

а) реакция проводится только с малым количеством Mn^{2+}, большие концентрации образовавшейся $HMnO_4$ сразу же разлагаются HNO_3 до MnO_2;

б) в растворе должны отсутствовать ионы хлора, ибо они снова восстанавливают $HMnO_4$ до Mn^{2+}:

$2HMnO_4 + 14HC1 = 2MnC1_2 + 5C1_2 + 8H_2O$

Проведение реакции. В пробирку вносят около 10 мг PbO_2, добавляют 0,3-0,5 мг концентрированной HNO_3 и нагревают до кипения. Убедившись, что в PbO_2 марганец отсутствует, в пробирку добавляют 1-2 капли испытуемого раствора и снова кипятят, затем дают избытку PbO_2 осесть и наблюдают появившуюся малиновую окраску.

3. Щавелевая кислота из осажденного $Mn(OH)_2$ и побуревшего осадка образует комплексное соединение ярко-розового цвета:

$2Mn(OH)_2 + 2O_2 = 2H_2MnO_3$

$2H_2MnO_3 + 7H_2C_2O_4 = 2H_3[Mn(C_2O_4)_3] + 2CO_2 + 6H_2O$

Проведение реакции. В пробирку помещают 3-4 капли соли Mn^{2+} и 1-2 капли щелочи и встряхивают до побурения осадка, затем добавляют 3-4 капли реактива, т.е. щавелевой кислоты, и наблюдают розовую окраску.

Реакции Mg^{2+}

1.Со щелочами образует белый студенистый осадок, растворимый в кислотах и солях аммония:

$MgC1_2 + 2KOH = 2KC1+Mg(OH)_2 \downarrow$

$Mg\ (OH)_2 \downarrow+2HC1 = MgC1_2 + 2H_2O$

Растворимость в солях аммония объясняется тем, что $Mg(OH)_2$ вступает в реакцию обмена, в результате которой образуется хорошо диссоциирующая соль магния и плохо диссоциирующий NH_4OH:

$Mg(OH)_2+2NH_4Cl =MgCl_2+ 2NH_4OH$

2. Гидрофосфат натрия в присутствии NH_4Cl и NH_4OH дает белый кристаллический осадок, растворимый в кислотах:

$MgCl_2+Na_2HPO_4+NH_4OH=MgNH_4PO_4+2NaCl + H_2O$

NH_4C1 прибавляется для предупреждения образования $Mg(OH)_2$.

Проведение реакции. К 2-3 каплям раствора соли магния приливают 2-3 капли раствора NH_4OH и по каплям NH_4C1 до растворения выпавшего осадка $Mg(OH)_2$, затем прибавляют по каплям реактив. Если выпадает аморфный осадок, то его растворяют в кислоте, после чего, прибавляя по каплям раствор NH_4OH , добиваются образования кристаллического осадка.

В шестую аналитическую группу входят катионы Cu^{2+},Co^{2+},Hg^{2+} и др. Групповым реактивом является концентрированный раствор аммиака, в избытке которого катионы шестой группы образуют растворимые в воде комплексные соединения - аммиакаты.

Реакции Cu^{2+}

1.С групповым реактивом дает осадок, растворимый в избытке осадителя, с образованием комплекса - аммиаката меди, окрашенного в темно-синий цвет:

$2CuSO_4 + 2NH_4OH_{(конц)} = (CuOH)_2\ SO_4 \downarrow+ (NH_4\ )_2\ SO_4$

$(CuOH)_2SO_4 \downarrow+ NH_4SO_4 + 6NH_4OH_{(конц)} = 2[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 8H_2O$

2. Желтая кровяная соль $K_4[Fe(CN)_6]$ образует осадок красно-бурого цвета:

$$2CuSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] = Cu_2[Fe(CN)_6] + 2K_2SO_4$$

Реакция Co^{2+}

1.С групповым реактивом образует осадок, который растворяется в избытке NH_4OH и NH_4C1 с образованием аммиаката грязно-зеленого цвета:

$$CoC1_2 + 2NH_4OH_{(конц)} = CoOHC1\downarrow + NH_4Cl$$

$$CoOHCl \downarrow +5NH_4OH_{(конц)} + NH_4Cl = [Co(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O$$

2. Специфическая реакция: с роданидом аммония или калия дает растворимую комплексную соль синего цвета:

$$CoC1_2 + 4KCNS = K_2[Co(CNS)_4] + 2KC1$$

Условия проведения реакции:

а) среда нейтральная;

б) высокая концентрация реактива.

Реакция проводится капельным методом: на полоску фильтровальной бумаги наносят по капле *KCNS* (или *NH_4CNS*) и исследуемого раствора, затем снова каплю *KCNS* (или *NH_4CNS*). На 20-30 секунд фильтровальную бумагу помещают над отверстием склянки с концентрированным раствором аммиака. После подсушивания пятна в присутствии кобальта появляется синяя окраска.

Реакции Hg2+

1 .С групповым реактивом образует белый осадок, который растворяется в избытке осадителя и NH_4Cl:

$$HgCl_2+NH_4OH(конц) = [NH_2Hg]Cl\downarrow +NH_4Cl + H_2O$$

$$[NH_2Hg]Cl\downarrow+2NH_4OH(конц) + NH_4C1 = [Hg(NH_3)_4]Cl_2 + 2H_2O$$

2.С KI дает красный осадок, растворимый в избытке KI с образованием комплекса:

$$HgCl_2 + 2K1 = HgI_2 \downarrow +2KC1$$

$$HgI_2+2KI=K_2[HgI_4]$$

Примечание: щелочной раствор $K_2[HgI_4]$ называется реактивом Несслера.

??? Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Перечислить ионы, относящиеся к пятой аналитической группе. Указать групповой реактив.
2. Написать реакции взаимодействия: а) красной кровяной соли с Fe (II); б) желтой кровяной соли с Fe (III).
3. Почему осадок гидроксида марганца белого цвета быстро темнеет? Написать соответствующие уравнения реакции.
4. Составить электронный баланс для реакции и расставить коэффициенты:

   $H_2MnO_3 + H_2C_2O_4 = H_3[Mn(C_2O_4)_3] + CO_2 + H_2O,$
5. Написать реакцию растворения хлорида магния в присутствии NH_4OH. Почему в реакции прибавляют NH_4Cl по каплям?
6. Написать реакции диссоциации $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$, указать заряд комплексообразователя в каждом из этих соединений.
7. Написать реакции действия группового реактива на ионы шестой аналитической группы.
8. Закончить уравнение реакции: $CuSO_4 + K_4[Fe(CN)_6]=$.

   Составить полное и сокращенное ионные уравненя.
9. Осуществить превращения: $HgCl_2 \rightarrow HgI_2 \rightarrow K_2[HgI_4]$. Дать название реактиву

   $K_2[HgI_4]$.
10. Написать реакцию образования тетрароданокобальтата калия. Указать условия протекания реакции.
11. Описать методику открытия иона кобальта (Co^{2+}) в присутствии всех ионов шестой группы капельным методом.
12. Написать уравнения реакций действия роданида аммония на соединения, содержащие ионы Hg^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+} . Какой из этих ионов дает синюю окраску раствора, черный или белый цвет осадка?

2.2. Классификация анионов

Общепринятой классификации анионов не существует. Разными авторами предложены различные системы их классификации.

Классификация, по которой все анионы делятся на три аналитические группы в зависимости от растворимости солей бария и серебра, приведена в табл. 2.

Таблица 2. Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Характеристики группы
1	Cl^-, Br^-, I^-	$AgNO_3$ в присутствии HNO_3	Соли серебра практически не растворимы в воде и разбавленной азотной кислоте
2	SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, BO_2^-, $B_4O_7^{2-}$, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}	$BaCl_2$ в нейтральном или слабощелочном растворе	Соли бария практически не растворимы в воде
3	NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-	Группового реагента нет	Соли бария и серебра растворимы в воде
Примечание. В учебных лабораториях работа с соединениями из мышьяка не проводится			

LabRab Лабораторная работа №5. Реакции анионов

Реакции анионов первой группы (Cl^-, J^-,Br^-)

Реакции Cl^-

Нитрат серебра AgNOз образует с анионом Cl^- белый творожистый осадок AgC1, не растворимый в воде и кислотах. Осадок растворяется в аммиаке, при этом образуется комплексная соль серебра $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Под действием азотной кислоты комплексный ион разрушается и AgC1 снова выпадает в осадок.

Реакции протекают в последовательности:

$$KCl + AgNO_3 = AgCl\downarrow + HNO_3$$

$$AgCl\downarrow + 2NH_4OH_{(конц)} = [Ag(NH_3)_2]\,Cl + 2H_2O$$

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 = AgCl\downarrow + 2NH_4NO_3$$

Реакции I^-

1 . Нитрат серебра $AgNO_3$ образует с ионом йода желтый осадок, не растворимый в азотной кислоте и концентрированном растворе NH_4OH (в отличие от AgC1 и AgBr):

$$KI + AgNO_3 = AgI\downarrow + KNO_3$$

2. Ионы йода легко окисляются до свободного йода различными окислителями, например:

$$2KI + PbO_2 + 2H_2SO_4 = I_2 + PbSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$4KI + 2CuSO_4 = I_2 + 2K_2SO_4 + 2CuI_2$$

Обнаружение йода этим путем аналогично обнаружению брома. Слой органического растворителя окрашивается в фиолетовый цвет.

3. Специфическая реакция. Катионы свинца образуют с ионами йода золотистый осадок.

Реакции Br^-

1. Нитрат серебра с ионами брома образует желтоватый осадок:

$KBr + AgNO_3 = AgBr + KNO_3$

Осадок не растворяется в HNO_3 и $(NH_4)_2CO_3$, но растворяется в избытке NH_4OH.

$AgBr + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]Br + 2H_2O$

2. В кислой среде ионы брома окисляются и переходят в свободный бром:

$2KBr + MnO_2 + 2H_2SO_4 = Br_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O$

Проведение реакции. К исследуемому раствору добавить окислитель, 4-6 капель органического растворителя (бензол, бензин, толуол) и подкислить серной кислотой. После тщательного встряхивания смеси на поверхности появляется слой органического растворителя, окрашенного в желтый или коричневый цвет.

Реакции анионов второй группы (SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-})

Реакции SO_4^{2-}

1 .Хлорид бария *$BaCl_2$* образует с анионом SO_4^{2-} белый кристаллический осадок $BaSO_4$, который не растворяется в кислотах и щелочах:

$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 \downarrow + 2NaCl$

Проведение реакции. К 4-5 каплям раствора Na_2SO_4 прибавить 2-3 капли реактива. Полученный осадок разделить на 2 части. В первую пробирку добавить кислоту, во вторую щелочь.

2. С солями свинца сульфат-ион образует белый осадок, растворимый в щелочах:

$Pb(NO_3)_2 + Na_2SO_4 = PbSO_4 \downarrow + 2NaNO_3$

$PbSO_4 \downarrow + 4KOH = K_2PbO_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$

Реакции CO_3^{2-}

1. Хлорид бария образует с карбонат - ионами белый осадок:

$K_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 \downarrow + 2KCl$

Карбонат бария $BaCO_3$ легко растворяется в кислотах с выделением углекислого газа, вызывающего помутнение воды.

$BaCO_3 + 2HCl = BaCl_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$

$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$

Реакции PO_4^{3-}

1. Молибденовая жидкость (раствор молибдата аммония в азотной кислоте) с фосфат-ионом дает при нагревании желтый кристаллический осадок:

$Na_2HPO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 23HNO_3 = (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \downarrow + 21NH_4NO_3 + 2NaNO_3 + 12H_2O$

Реакции анионов третьей группы (NO_3^-, CH_3COO^-)

Реакции NO_3^-

1. Сульфат двухвалентного железа восстанавливает ион NO_3^- в кислой среде до NO:

$2NaNO_3 + 6FeSO_4 + 4H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO\uparrow + Na_2SO_4 + 4H_2O$

Вокруг кристаллов соли $FeSO_4$ появляется бурое кольцо, так как NO и $FeSO_4$ образуют неустойчивое комплексное соединение:

$NO + FeSO_4 = [Fe(NO)]SO_4$

Проведение реакции. В пробирку помещают несколько кристаллов соли $FeSO_4$, 2-4 капли раствора HNO_3 и осторожно по стенкам пробирки добавляют 1-2 капли раствора H_2SO_4 (конц.).

Реакции CH_3COO^-

1. Серная кислота (1:1) выделяет из раствора ацетатов уксусную кислоту, имеющую специфический запах:

$2\,CH_3COONa + H_2SO_4 = 2CH_3COOH + Na_2SO_4$

Проведение реакции. В пробирку помещают 5-6 капель раствора ацетата натрия и добавляют 2 капли концентрированной серной кислоты. Осторожно нагревают.

2. Хлорид железа $FeCl_3$ при взаимодействии с растворами ацетатов образует ацетат железа $Fe(CH_3COO)_3$ красно-бурого цвета, который при разбавле-

нии и нагревании легко подвергается гидролизу с образованием осадка основной соли ацетата железа (III):

$3CH_3COONa+FeC1_3 = Fe(CH_3COO)_3 + 3NaCl$

$Fe(CH_3COO)_3 + 2H_2O = Fe(OH)_2\ CH_3COO\downarrow+2CH_3COOH$

Проведение реакции. К 6 каплям испытуемого раствора прибавляют столько же хлорида железа. При этом образуется ацетат железа красно-бурого цвета. При разбавлении его водой в 2-3 раза и нагревании выпадает осадок $Fe(OH)_2CH_3COO$.

??? Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Каковы характерные реакции для каждой группы анионов?
2. Какие анионы служат окислителями?
3. Какие анионы служат восстановителями?
4. Как обнаружить в анализируемом растворе окислитель?
5. Как обнаружить в анализируемом растворе восстановитель?
6. Как открыть ионы Cl^- в присутствии ионов Br^- и I^-?
7. С помощью какого реагента обнаруживают в растворе карбонат-ион?

LabRaб Лабораторная работа №6. Анализ неизвестного вещества

Все изучаемые соединения могут принадлежать либо к одному классу неорганических соединений (кислотам, основаниям, оксидам, солям), либо к смеси солей или кислот. В первом случае при индивидуализированном соединении анализ обычно не представляет затруднений и сводится к тому, что после некоторых предварительных испытаний определяют ионы качественными реакциями.

Анализ же смеси солей требует более сложных приемов исследования. Исследование данного испытуемого вещества можно свести к следующим операциям:

- предварительное испытание;
- растворение пробы;
- открытие катионов;
- открытие анионов.

1. Предварительное испытание часто дает весьма важные данные, которые могут упростить анализ. Здесь, прежде всего, отмечают цвет раствора или твердого вещества, запах, кристалличность и т.д. Если в смеси, например, присутствуют синие кристаллы, то это может быть указанием на сульфат меди. На основании изучения растворимости в воде можно иметь предварительное суждение о природе соли или смеси солей. Так, если соль растворима в воде, то исключается присутствие всех нерастворимых или плохорастворимых солей.

Испытание с помощью лакмусовой бумаги среды водного раствора дает очень важные сведения о природе соединения. Посинение бумаги указывает на то, что соль (Na_2CO_3) образована сильным основанием и слабой кислотой или это может быть одно из оснований. Покраснение же бумаги указывает, что данная соль ($ZnCl_2$) образована сильной кислотой и слабым основанием. Нейтральный характер указывает на то, что соль (NaCl) образована сильной кислотой и сильным основанием или слабой кислотой и слабым основанием *($Pb(CH_3COO)_2$).*

Действие концентрированной серной кислоты может вызывать выделение многих газов: углекислого газа, сернистого ангидрида, хлористого водорода и др., на основании которых можно составить первое представление об анионном составе изучаемого соединения.

Нагревание соли или раствора часто дает ценные данные о характере соединения. Примером могут служить соли аммония, которые при нагревании, разлагаясь, улетучиваются.

2. Растворение пробы. При испытании на растворимость каждый раз применяют 5-10 мг вещества и около 1 мл растворителя. Пробы проводятся на холоде и при нагревании, причем если в первом случае нет полного растворения, то наблюдают, не будет ли его при добавлении малых доз растворителя. Если какой-нибудь растворитель, например вода, растворяет часть вещества, то рекомендуется самым тщательным образом исследовать полученный раствор, после чего подбирается растворитель для осадка.

Испытывают растворители в такой последовательности:

а) вода;

б) соляная и азотная кислота в отдельности (2н р-р), потом концентрированные;

в) смесь из 3 частей *HC1* и одной части HNO_3 («царская водка»). Раствор для исследования готовится растворением 30-50 мг вещества в 2-3 мл растворителя. Если выяснилось, что растворителем является соляная кислота, то навеска вещества(30-50 мг) растворяется в возможно малом ее количестве. Избыток кислоты часто перед разбавлением водой приходится удалять путем непродолжительного кипячения или упаривания. Следует иметь в виду, что такие вещества, как хлорид серебра, сульфат свинца, не растворимы в кислотах, но зато первый легко растворим в аммиаке, а второй - в щелочи. Иногда для переведения в растворимое состояние вещество сплавляют с содой (например, *$BaSO_4$).*

3. Открытие катионов. Прежде всего, из отдельных порций анализируемого раствора при помощи групповых реактивов определяется аналитическая группа, к которой относится обнаруженный катион. Далее определение проводится систематическим методом анализа с применением соответствующих реактивов в той последовательности, какая принята при анализе.

4. Открытие анионов. После открытия катионов на основании таблицы растворимости делается заключение об отсутствии некоторых анионов. В отличие от катионов систематический анализ анионов не проводят. Обнаружение их ведется из раствора с применением групповых реактивов и качественных реакций.

Отрицательный результат на анионы кислот свидетельствует о том, что данное вещество может принадлежать к классу оксидов или оснований.

На основании результатов анализа делается вывод о химическом составе вещества. Окончательное заключение должно быть обосновано совокупностью физико-химических свойств, присущих данному веществу.

В выводах указывают:

а) внешний вид (цвет, состояние и др.);

б) растворимость в воде и других растворителях;

в) реакцию среды водного раствора;

г) ионный состав;

д) формулу.

Многообразие свойств химических соединений всегда должно предостерегать от какого-либо предвзятого мнения. Ошибочно, например, полагать, что при одном катионе присутствует только один, определенного вида анион, и наоборот, потому что исследуемое вещество может оказаться смесью солей, например сильвинит NaCl•KCl.

При несогласующихся данных анализ повторяют.

Раздел 3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Методы количественного анализа

Объекты анализа в сельском хозяйстве - это почвы, растения, удобрения, пестициды, продукты животноводства и растениеводства. Определяется количественное содержание (как правило, в процентах) отдельных элементов или отдельных веществ (компонентов) в неоднородных объектах (например, остаточное содержание пестицидов в почве, в пищевых продуктах, в кормах, содержание K_2O или P_2O_5 в соответствующих удобрениях или почве и т.д.).

Количественный анализ основан на функциональной зависимости между количеством элемента или вещества (или их концентрацией) и измеряемой физической величиной. Многочисленные методы количественного анализа делятся на химические и физические. Классифицируются они по измеряемым физическим величинам (табл.3).

Таблица 3. Классификация важнейших видов количественного анализа по измеряемым физическим величинам

Измеряемая физическая величина (свойство)	Метод
Вес. Масса	Весовой (гравиметрический), масс - спектральный
Объем	Титриметрия, газоволюметрия
Показатель преломления	Рефрактометрия, интерферометрия
Поглощение или испускание инфракрасных лучей. Колебания молекул	ИК – спектрометрия, комбинационное рассеивание
Поглощение и испускание видимых, УФ и рентгеновских лучей. Рассеяние света. Колебания атомов	Спектральные, фотометрия пламени, фотоэлектроколориметрия, рентгеноспектральные, нефелометрия, люминесцентные и флуоресцентные
Электропроводность	Кондуктометрия, ВЧ-титрование
Электрический потенциал	Потенциометрия
Количество электричества для электродной реакции	Кулонометрия
Сила диффузного тока при восстановлении или окислении на электроде	Вольтамперометрия. Полярография
Радиоактивность	Радиоактивационный. Метод радиоактивных индикаторов
Скорость реакции	Кинетические
Тепловой эффект реакции	Термометрия, термогравиметрия
Повышение точки кипения	Эбуллиоскопия
Понижение точки кипения	Криоскопия
Вязкость и текучесть	Вискозиметрия
Осмотическое давление	Осмометрия
Поверхностное натяжение	Тензиметрия

Каждый метод имеет свои возможности, преимущества и недостатки. Физические и физико-химические (инструментальные) методы количественного анализа, как правило, экспрессивные и высокочувствительные, но требуют сложного оборудования и высокой квалификации аналитиков.

Химические методы анализа (гравиметрия, титриметрия, газоволюметрия) - старые, «классические», хорошо разработанные и достаточно точные, и хотя затраты времени для анализа значительные, но они являются широкодоступными и не требуют сложного оборудования. Например, титриметрия или газоволюметрия могут быть выполнены даже в полевых условиях.

Именно химические методы количественного анализа составляют основу вузовского курса аналитической химии.

3.1. Гравиметрический (весовой) анализ

Гравиметрия - один из самых точных методов количественного анализа. Здесь взвешивание является не только начальной (промежуточной), но и конечной стадией определения (процедура взвешивания как промежуточная операция используется во многих методах анализа).

Основным инструментом анализа являются аналитические весы, точность их измерения (взвешивания) $10^{-5} – 10^{-6}$.Точность весового анализа до 0,01.

Направления использования гравиметрии:

а) определение содержания различных веществ (примесей) или элементов в сельскохозяйственных объектах анализа;

б) определение содержания органической или минеральной составляющей в анализируемом объекте;

в) определение содержания гигроскопической или кристаллизационной воды.

Определение содержания различных веществ (примесей) или элементов в сельскохозяйственных объектах. Из части исследуемого вещества известной массы (навеска) определяемый компонент выделяют тем или иным способом в виде какого-либо соединения. Выделение определенного компонента осуществляется после растворения навески и действия на раствор подходящего реагента, образующего практически нерастворимое вещество (форма осаждения). Осадок отделяют фильтрованием, декантацией или другими способами, отмывают от следов сорбированных компонентов, часто переосаждают. Затем взвешивают и прокаливают до образования устойчивого соединения строго определенного состава (весовая форма), массу которого измеряют (завешивают).

Расчеты осуществляют в соответствии с реализованными химическими реакциями.

Определение содержания органической или минеральной составляющей в анализируемом объекте. Часть исследуемого вещества известной массы (навеска) сжигают (озоляют) до постоянной массы.

Расчеты осуществляют в двух вариантах:

а) вычисление содержания минеральной составляющей (отнесение массы остатка после сжигания к массе взятой навески);

б) вычисление содержания органической составляющей (отнесение потери массы после обжига к массе взятой навески).

Определение воды в веществах. На практике чаще всего определяют содержание гигроскопической воды (влажность) и кристаллизационной связанной воды, входящей в состав кристаллогидратов. В этих целях берется точная навеска исследуемой средней пробы массой 1-3 г и высушивается в сушильном шкафу при определенной температуре до постоянной массы. Температура сушки 100...110°С (для волокнистых веществ 100... 102°С, для почв около 105°С, для известняка 108...110°С, карбоната натрия - до270°С).

ЛабРаб Лабораторная работа №7. Определение кристаллизационной воды в кристаллогидрате сульфата меди

Выполнение анализа:

1. Чистый, прокаленный до постоянной массы тигель взвесить.

2. Насыпать в тигель порошка кристаллогидрата 1/4-1/5 объема тигля и взвесить (масса тары с навеской).

3. Тигель с навеской поставить в сушильный шкаф (140...150°С) для прокаливания в течение 1-1,5 часа. По окончании прокаливания перенести тигель с навеской в эксикатор для охлаждения на 10-15 минут.

4.Охлажденный в эксикаторе тигель с навеской взвесить и поставить в сушильный шкаф на 20-30 минут для повторного прокаливания, после чего охладить в эксикаторе.

5.Охлажденный в эксикаторе тигель с навеской снова взвесить. Если повторное взвешивание дает результат, отличающийся от предыдущего не более чем на 0,0001г, последний результат идет в расчет. Если результат повторного взвешивания отличается от предыдущего значительно, операцию прокаливания повторить (прокаливание до постоянной массы).

Запись результата анализа и расчета. (Цифры, приведенные ниже, взяты для примера).

Масса пустого тигля (масса тары) равна 4,62456 г.

Масса тигля с навеской равна 5,84115 г.

Масса навески (5,84115 г-4,62456 г) равна 1,21659 г.

Масса тигля с навеской после прокаливания: 1) 5,40385 г; 2)5,40365 г; 3)5,40355 г (в расчет берется последний результат).

Масса удаленной воды: (5,84115 г-5,40355 г) равна 0,43760 г.

Содержание воды (практически измеренное):

в 1,21659г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ - 0,43760г H_2O,

в 100 г - x г H_2O.

$$X = \frac{100 \cdot 0{,}43760}{1{,}21659} = 35{,}97\text{г, или } 35{,}97\%.$$

Точность анализа оценивают путем сравнения практически полученного результата с теоретическим.

Теоретическое содержание воды в составе $CuSO_4 \cdot 5H_2O$:

в 250 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ - *90 г* H_2O,

в 100 г - х г H_2O.

$x = \frac{100 \cdot 90}{250} = 36$ *г, или 36%.*

Абсолютная ошибка анализа составит: *A=/35,97-36/= 0,03.*

Относительная ошибка $к = \frac{0,03 \cdot 100\%}{36} = 0,083\%$.

Точность анализа считается приемлемой, если относительная ошибка не превышает 0,1%.

??? Контрольные вопросы и задачи для самостоятельной работы

1. Каким требованиям должны удовлетворять осадки в весовом анализе?
2. Перечислите условия осаждения кристаллических и аморфных веществ. Что такое форма осаждения и весовая форма?
3. Какую навеску сульфата железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ следует взять для определения в нем железа в виде Fe_2O_3 (считая норму осадка равной ~0,2)?

   Ответ: 0,7г
4. Сколько миллилитров 0,1н соляной кислоты потребуется для осаждения серебра из навески $AgNO_3$ в 0,6г?

   Ответ: ~53мл (с полуторным избытком)
5. Сколько миллилитров 0,5н раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ потребуется для осаждения иона Ca^{2+} из раствора, полученного при растворении 0,7г $CaCO_3$?

   Ответ: ~28 мл (с полуторным избытком~42мл)
6. Из навески соединения бария получим осадок $BaSO_4$ массой 0, 5864г. Какому количеству: а) Ba, б) $BaSO_4$, в) $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ соответствует масса полученного осадка?

   Ответ: а)0,3451г, б)0,3853г, в)0,6137г
7. Сколько миллилитров 1н раствора $BaCl_2$ потребуется для осаждения иона SO_4^{2-}, если растворено 2г медного купороса, содержащего 5% примесей? Учтите избыток осадителя.

   Ответ: 23мл
8. Вычислите процентное содержание гигроскопической воды в хлориде натрия по следующим данным: масса бюкса 6,1282г, масса бюкса с навеской – 6,7698г, масса бюкса с навеской после высушивания 6,7506г.

   Ответ: 8,01%
9. Для определения содержания $BaSO_4$ гравиметрическим методом из 2г образца, содержащего K_2SO_4,было получено 2,33г $BaSO_4$. Определить массовую долю K_2SO_4 в образце.

   Ответ: 87%
10. Для определения бария весовым методом из 2г образца было получено 0,1165г $BaSO_4$. Чему равна массовая доля бария в образце?

    Ответ: 3,4%

11. Чему равна масса гептагидрата сульфата железа(II) $[Cu(H_2O)_7]SO_4$ для приготовления 200г 5% - го раствора?

Ответ: 18,2г

12. Чему равна масса гептагидрата сульфата меди (II) $[Cu(H_2O)_7]SO_4$ для приготовления 150г 50% - го р-ра?

Ответ: 25г

13. Для определения алюминия гравиметрическим методом из 1г вещества было получено 0,51г Al_2O_3. Сколько алюминия содержалось в образце?

Ответ: 27%

14. При определении железа весовым методом из 1г вещества было получено 0,32г Fe_2O_3. Чему равна массовая доля железа в образце?

Ответ: 22,4%

3.2. Титриметрический (объемный) метод анализа

Задачи и методы объёмного анализа

Объемный анализ основан на точном измерении объема раствора реактива, затраченного на реакцию с определяемым компонентом. Задача объемного анализа - определение эквивалентной концентрации раствора одного вещества по известной эквивалентной концентрации раствора другого вещества, а также определение количественного содержания анализируемого вещества в растворе.

В зависимости от химических реакций, лежащих в основе метода, их подразделяют на следующие методы (табл. 4).

Таблица 4 Классификация титриметрических методов

Метод титрования, тип реакции	Подгруппы методов	Вещества, применяемые для приготовления титрантов
Кислотно-основное $H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$	Ацидиметрия (H_3O^+) Алкалиметрия (OH^-)	HCl NaOH, Na_2CO_3
Окислительно-восстановительное $aOx_1 + bRed_2 =$ $= aRed_1 + bOx_2$	Перманганатометрия Иодометрия Дихроматометрия Бромат ометрия Иодатометрия Ванадатометрия Титанометрия Хромометрия	$KMnO_4$ I_2 $K_2Cr_2O_7$ $KBrO_3$ KIO_3 NH_4VO_3 $TiCl_3$ $CrCl_2$
Осадительное	Аргентометрия Роданидометрия Меркурометрия	$AgNO_3$ NH_4CNS $Hg_2(NO_3)_2$
Комплексонометрическое	Комплексонометрия	ЭДТА

В основе всех расчетов в объемном анализе лежит закон эквивалентов для реагирующих растворов.

$C_{экв1} \cdot V_1 = C_{экв2} \cdot V_2$,

где $C_{экв1}$ - эквивалентная концентрация первого раствора, $\frac{моль-экв}{л}$;

V_1 — объем первого раствора, л;

$C_{'экв1} \cdot V_{1=} n_{экв\ -}$ *число моль-экв .первого растворенного вещества.*

$\frac{[моль-экв]}{[л]} \cdot$[л]=[моль-экв]

$\boldsymbol{C_{экв2}V_2}$ - *число моль-экв .второго растворенного вещества.*

Равенство $\mathbf{n_{экв1} = n_{экв2}}$ называют точкой эквивалентности или моментом окончания реакции. В точке эквивалентности число моль-экв. анализируемого вещества равно числу моль-экв. партнера по реакции.

Для успешного проведения объемного анализа необходимо, чтобы:

1. Растворенные вещества реагировали между собой с достаточно большой скоростью и реакции были необратимы (при реакциях, имеющих небольшую скорость, весьма трудно, а часто даже невозможно определить конец титрования, вследствие чего раствор будет перетитрован);

2. Момент окончания реакции (точка эквивалентности) четко и хорошо определялся. В методе нейтрализации для фиксирования точки эквивалентности в раствор вводится индикатор;

3. Объем растворов реагирующих веществ был измерен очень точно;

4. Концентрация одного из растворов была известна (такой раствор называется рабочим раствором или титрантом).

Концентрации, применяемые в объёмном анализе

В объемном анализе концентрацию растворов главным образом выражают в моль-экв/л (эквивалентная концентрация $C_{экв}$) и *г/мл* (титр, Т). Титр (Т) показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 1 мл раствора.

Например, T_{HCL} = 0,03604 *мл.* Это означает, что каждый миллилитр этого раствора содержит 0,03604 *г HCl.*

Эквивалентная концентрация *($C_{экв}$)* показывает, сколько моль - эквивалентов растворенного вещества содержится в 1л (1000 мл) раствора. Так, например, 1 л 0,1н раствора серной кислоты содержит 0,1 моль-экв. H_2SO_4, а 1 л 5н раствора содержит 5 моль-экв. H_2SO_4.

Число моль - эквивалентов рассчитывается по формуле

$n_{экв} = \frac{m}{Мэкв}$,

где m - масса вещества;

$M_{экв}$- молярная масса эквивалента вещества.

Титр связан с эквивалентной концентрацией соотношением:

$T = \frac{Сэкв * Мэкв}{1000}$

Молярная масса эквивалентов веществ в общем виде рассчитывается по формулам:

$M_{экв(кислоты)} = \frac{М}{\sum н}$,

$M_{экв(основания)}=\frac{M}{\sum OH}$,

$Мэкв(соли)=\frac{M}{n \cdot Z}$,

где M - молярная масса вещества; $\sum H^+$ - сумма ионов водорода;

$\sum OH$ - сумма гидроксильных групп;

n - число катионов в молекуле соли;

Z - заряд катиона.

Молярная масса эквивалентов веществ может иметь различную величину в зависимости от условий протекания реакции.

Например, в реакции:

$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$

$M_{экв}\ (H_3PO_4) = \frac{M}{1} = 98$ *г/моль-экв.*

Если в ходе реакции в молекуле фосфорной кислоты замещены 2 иона водорода, то:

$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$

$M_{экв}(H_3PO_4)=\frac{M}{2}=\frac{98}{2}=$ 49 г/ моль-экв.

В окислительно-восстановительных реакциях молярная масса эквивалента вещества определяется по формуле :

$M_{экв}= \frac{M}{n}$

где n - число отданных или принятых электронов одной молекулой восстановителя или окислителя.

Например, в реакции:

$2KMnO_4 + 5NaNO_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5NaNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$
окислитель восстановитель

Схема электронного баланса:
$Mn^{+2} + 5\ e \rightarrow Mn^{+2}$ | 5 | 2 |
$N^{+3} - 2e \rightarrow N^{5+}$ | 2 | 5 |

$M_{экв}(KMnO_4)= \frac{M}{5} = \frac{158}{5} = 31{,}6$ г/моль-экв.

$M_{экв}(NaNO_2) = \frac{M}{2} = \frac{69}{2} = 34{,}5$ г/моль-экв.

Приготовление титрантов

Для приготовления рабочих растворов (титрантов) применяют три способа:

1 .Титрованные растворы некоторых веществ можно получить по точной навеске, отвешенной на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой. Навеску вещества высыпают в мерную колбу определенного объема и растворяют в воде, налитой до отметки. Приготовленный таким образом раствор часто называют раствором с приготовленным титром, его же можно называть исходным раствором, по которому устанавливают точные титрованные растворы. Этот способ приготовления рабочих растворов можно применять только в тех случаях, когда растворимое вещество химически чистое и не изменяется при хранении. Такие вещества называются стандартными.

2. Поскольку химически чистых веществ немного, то обычно используют другой способ: сначала готовят раствор исследуемого вещества приблизительно той концентрации, которая требуется. Для этих целей на технических весах отвешивают немного больше вещества, чем нужно по расчетной норме, и растворяют в мерной колбе определенного объема. Если необходимо, то раствор профильтровывают. Затем берут 10-20 мл приготовленного раствора и точно устанавливают его титр по раствору известной концентрации. Растворы, полученные таким образом, называют растворами с установленным титром.

3. Титрованные растворы готовят из так называемых фиксаналов, выпускаемых промышленностью. Фиксаналы представляют собой точную навеску вещества, насчитанную на определенный объем и запаянную в ампулах. Для приготовления титрованного раствора из фиксанала содержимое ампулы переносят в мерную колбу и растворяют водой до определенного объема.

Проведение титриметрического (объемного) анализа

1. При анализе растворов пробу исследуемого материала отмеривают пипеткой или бюреткой и титруют. В случае концентрированных растворов предварительно с помощью ареометра определяют плотность, а по таблице - его приблизительную концентрацию. После этого исследуемый раствор разбавляют в мерной колбе так, чтобы его концентрация приблизительно соответствовала концентрации рабочего раствора.

2. При анализе твердого вещества его точно отвешивают на аналитических весах, растворяют, разбавляют в мерной колбе до нужного объема и проводят определение. Здесь так же, как и при анализе жидкости, определяемое вещество растворяют в таком объеме, чтобы концентрация его была близкой к концентрации рабочего раствора.

3. Анализируемые жидкости в случае необходимости следует подготовить к титрованию посредством подкисления раствора, прибавления индикатора, нагреванием и т.д.

4. В большинстве случаев приливают титрованный раствор к исследуемому, однако иногда поступают наоборот.

5. Для большей гарантии в анализе титрование исследуемого вещества проводят трижды и берут среднее значение. Объемы при титровании должны отличаться не более чем на 0,1 - 0,2 мл. Запись можно вести по форме (табл. 5).

Таблица 5. Пример оформления результатов анализа

Объем раствора, взятого для титрования, мл	Объем раствора, пошедшего на титрование, мл
10	9,7
10	9,8
10	9,8

$V_{ср} = \frac{9,7+9,8+9,8}{3} = 9,77$ мл = 0,00977 л

6. Измерительная посуда, применяемая в анализе, должна быть хорошо вымыта; бюретки, пипетки следует предварительно ополаскивать применяемыми растворами. По окончании работ измерительная посуда должна быть сразу вымыта и просушена, находящиеся в бюретке остатки рабочих растворов никогда не следует сливать обратно в бутыль. Они либо могут быть использованы в дальнейшей работе, либо отброшены.

Вычисления в объемном анализе

1. Вычисления, связанные с приготовлением и разбавлением растворов.

Существуют 5 способов выражения концентрации растворов: молярная ($C_м$), эквивалентная (Сэкв) , титр (Т), моляльная (Cm), процентная (С%).

В практике объемного анализа обычно используются эквивалентная концентрация и титр, поэтому часто приходится проводить вычисления, связанные с переходом от одной концентрации к другой.

Пример 1. Вычислить молярную и эквивалентную концентрации 12%-го раствора серной кислоты плотностью 1,08г/мл.

Решение:

а) по условию задачи имеем 12%-й раствор. Следовательно, 12 г H_2SO_4 содержится в 100 г раствора. Зная массу и плотность раствора, можно найти объем раствора по формуле:

$V_{р\text{-}ра} = \frac{m_{р-ра}}{p} = \frac{100}{1,08\ г/мл} = 92,59$ мл

б) далее составляем пропорцию:

12г H_2SO_4 содержится в 92,59мл раствора

X г H_2SO_4 содержится в 1000мл раствора

$X = \frac{12*1000}{92,59} = 129$г

в) зная, что в 1л раствора содержится 129г серной кислоты, легко можно определить молярную и эквивалентную концентрации :

$M(H_2SO_4) = 98\ г/моль$

См ($n_{моль}$ в 1 л р-ра) $= \frac{m}{M} = \frac{129\ г}{98г/моль} = 1,3$ моль,т.е. р-р1,3М

$Мэкв\ (H_2SO_4) = \frac{M}{\sum H} = \frac{98}{2} =$ 49г / *моль - экв.*

$С_э$ ($n_{экв}$ в 1л р-ра) = $\frac{m}{Мэкв} = \frac{129г}{49\frac{г}{моль-экв}}$=2,6моль - экв., т.е раствор 2,6н

Пример 2. Сколько миллилитров 38,3%-го раствора соляной кислоты (р=1,19г/мл) необходимо взять, чтобы приготовить 10 л 0,1 н раствора?

Решение: а) сначала находим, сколько граммов *HCl* должен содержать приготовленный раствор. Составим пропорцию:

0,1 моль-экв. HCl содержится в 1 л раствора

X моль-экв. HCl содержится в 10 л раствора

$X\frac{0,1\cdot 10}{1}$ = 1 моль-экв.

$m_{HCl} = n_{экв} \cdot M_{экв} = 1 \cdot 36,5г$

$M_{экв}(HCl) = \frac{M}{1} = 36,5$ г/ моль-экв.

б) рассчитаем массу 38,3%-го раствора, содержащего 36,5 г *HCl*

38,3г *HCl* содержится в 100 г раствора

36,5г *HCl* содержится в Y г раствора

$Y = \frac{36,5\cdot 100}{38,3} = 92,2г$

в) зная массу 38,3%-го раствора и его плотность, находим объем раствора по формуле:

$Yр\text{-}ра = \frac{mр-ра}{р} = \frac{95,2г}{1,19г/мл} = 80мл$

Следовательно, для приготовления 10л 0,1 н раствора нужно взять 80мл 38,3%-го раствора *HCl*, отмерив ее мерным цилиндром, и добавить воды до объема 10л.

Пример 3. Сколько литров воды нужно добавить к 0,5 л 8,8н раствора $CuSO_4$, чтобы получить 0,2н раствор?

Решение: задача решается по закону эквивалентов для реагирующих растворов:

$Сэкв_1 \cdot V_1 = Сэкв_2 \cdot V_2$

$V_2 = \frac{Сэкв1 \cdot V1}{Сэкв} = \frac{0,5 \cdot 0,8}{0,2} = 2л$

$V_{H2O} = V_2 - V_1 = 2 - 0,5 = 1,5л$

2. Расчеты, связанные с вычислением результатов титрования.

Пример 1. Сколько граммов карбоната натрия Na_2CO_3 было взято, если после растворения его в мерной колбе на 250 мл и доведения водой до метки, взяли 25 мл пипеткой и на титрование этого количества раствора пошло 20,2мл 0,101 н раствора соляной кислоты?

Решение: по закону эквивалентов для реагирующих растворов находим эквивалентную концентрацию раствора карбоната натрия (объемы растворов необходимо перевести в литры):

$Сэкв \cdot V_1 = Сэкв \cdot V_2$

$Сэкв(Na_2CO_3) \cdot 0{,}025 = 0{,}101 \cdot 0{,}0202$

$Сэкв(Na_2CO_3) \cdot = 0{,}0816$н

Зная эквивалентную концентрацию, можно рассчитать титр раствора по формуле:

$$T = \frac{Сэкв \cdot Мэкв}{1000} = \frac{0{,}0816 \cdot 53}{1000} = 0{,}004325\ г/мл$$

Массу карбоната натрия в 250мл раствора можно найти из пропорции:

0,004325г Na_2CO_3 - в 1 мл раствора

X г Na_2CO_3 – в 250 мл раствора

$$X = \frac{0{,}00425 \cdot 250}{1} = 1{,}081г, m\ Na_2CO_3 = 1{,}081г$$

Пример 2. При титровании навески *NaOH* массой 0,1102 г (растворенной в произвольном количестве воды) израсходовано 24 мл раствора соляной кислоты. Рассчитать $С_{экв}$ и титр *HCl.*

Решение: определить число моль - эквивалентов *NaOH* в навеске по формуле:

$$n_{экв} = \frac{m}{Мэкв} = \frac{0{,}1102}{40} = 0{,}002755$$ моль-экв.

$М_{экв}(NaOH) = \frac{M}{1} = 40$г/моль-экв

В точке эквивалентности (в момент окончания реакции) $n_{экв1} = n_{экв2}$, то есть 0,002755 моль-экв. *(NaOH)*= 0,002755 моль - экв. *(HCl).*

Далее рассчитываем эквивалентную концентрацию и титр раствора соляной кислоты:

$С_{экв} \cdot V = n_{экв}$

$$С_{экв}(HCl) = \frac{nэкв(HCl)}{V(HCl)} = \frac{0{,}002755\ моль-экв}{0{,}024л} = 0{,}1148$$ моль-экв/л

$С_{экв}(HCl) = 0{,}1148$н

$$T\ (HCl)\ \frac{Сэкв \cdot Мэкв}{1000} = \frac{0{,}1148 \cdot 36}{1000} = 0{,}0041328г/мл$$

T (HCl) = 0,0041328г/мл

Пример 3. Сколько граммов гидроксида натрия было в растворе, если на нейтрализацию этого раствора израсходовано 10 мл соляной кислоты, эквивалентная концентрация которого 0,1024 н?

Решение. Зная объем раствора соляной кислоты (10 мл = 0,01л) и эквивалентную концентрацию этого раствора, рассчитываем, сколько моль-экв. соляной кислоты вступило в реакцию:

$n_{экв} = С_{экв} \cdot V$

$n_{экв}(HC1) = 0{,}1024 \cdot 0{,}01 = 0{,}001024$*молъ-экв.*

В точке эквивалентности $n_{экв1} = n_{экв2}$

т.е. 0,001024моль-экв. (HC1)= 0,001024моль-экв.(NaOH).

Итак, в растворе было 0,001024 моль-экв. *NaOH.* Чтобы определить массу NaOH в растворе, можно воспользоваться формулой $m = n_{экв} \cdot M_{экв}$

$m_{NaOH} = 0{,}001024 \cdot 40 = 0{,}04096$ *г*

Мэкв(NaOH) = $\frac{M}{1} = 40г/моль-экв.$

3.2.1 Метод нейтрализации

В основе метода нейтрализации лежит реакция взаимодействия катионов H^+ с анионами OH^- с образованием слабодиссоциирующих молекул воды:

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Этот метод применяется для количественного определения кислот *(HCI, HBr, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3COOH* и др.), щелочей *(KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$* и др.), солей, способных гидролизоваться в водных растворах *(Na_2CO_3, $Na_2B_4O_7$, NH_4CI* и др.). В методе нейтрализации необходимо использовать индикаторы, так как в их отсутствии реакция идет без внешнего эффекта и определить момент окончания реакции невозможно.

Различают следующие случаи титрования.

1. Титрование сильной кислоты сильным основанием (или наоборот):

HC1 + NaOH = NaCl + H_2O

$H^+ + OH^- = H_2O$

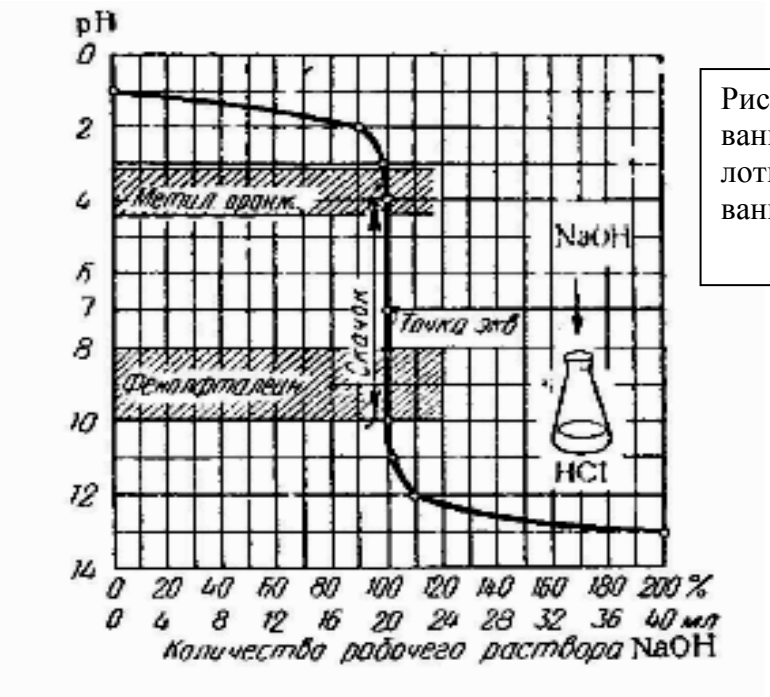


Рис.3 Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

В момент окончания реакции (в точке эквивалентности) pH=7, среда нейтральная, так как соль *NaCl* гидролизу не подвергается.

2. Титрование слабой кислоты сильным основанием (или наоборот):

$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$

$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$

Образующаяся соль - ацетат натрия - подвергается гидролизу:

$CH_3COONa + H_2O <=> CH_3COOH + NaOH$

$CH_3COO^- + HOH <=> CH_3COOH + OH^-$

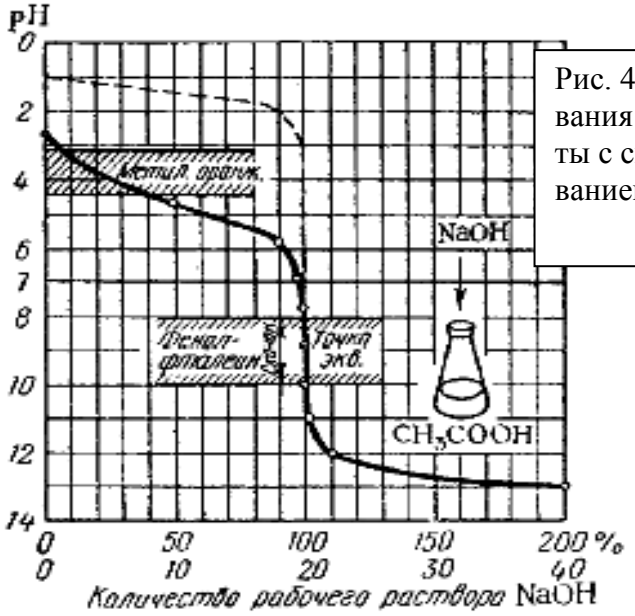


Рис. 4 Кривая титрования слабой кислоты с сильным основанием

В растворе появляется избыток ионов OH^-, поэтому в момент окончания реакции среда раствора щелочная pH >7.

3. Титрование слабого основания сильной кислотой (или наоборот):

$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$

$NH_4OH + H^+ = NH_4^+ + H_2O$

Образующаяся соль - хлорид аммония - тоже гидролизуется.

$NH_4Cl + H_2O <=> NH_4OH + HCl$

$NH_4^+ + HOH <=> NH_4OH + H+$

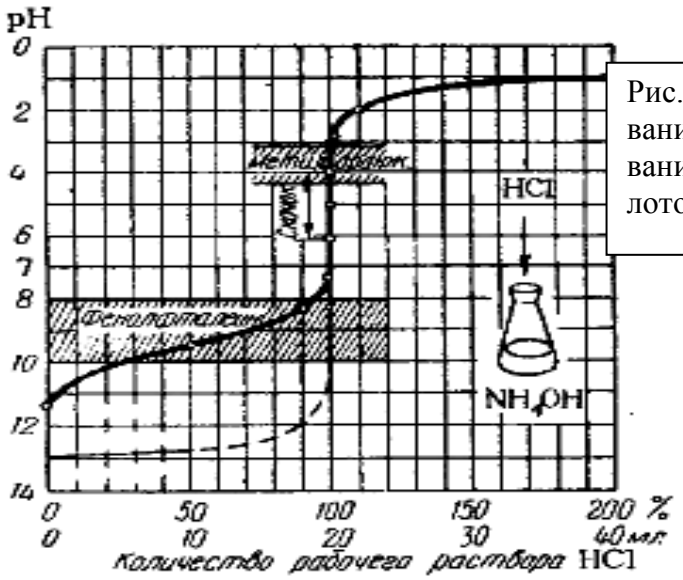


Рис.5 Кривая титрования слабого основания с сильной кислотой

В растворе накапливаются ионы H^+ , поэтому в точке эквивалентности среда раствора кислая, pH < 7.

Из всего следует, что природа реагирующих кислот и оснований оказывает непосредственное влияние на величину pH раствора в точке эквивалентности, и пользоваться во всех случаях одним и тем же индикатором нельзя.

В таблице 6 приведены необходимые данные для важнейших индикаторов, применяемых в методе нейтрализации.

Таблица 6. Индикаторы метода нейтрализации

Индикатор	Цвет		Область перехода pH - индикаторов	Показатель титрования, pT	Кол-во капель индикатора на 20мл	Концентрация индикатора, %. Растворитель
	в кислоте	в щелочи				
Метилоранж	Красный	Желтый	3,1-4,4	4	1-2	0,05-0,1. Вода
Метилрот	Красный	Желтый	4,4-6,2	5,5	1-2	0,2-60. Спирт
Лакмус	Красный	Синий	5,0-8,0	7,0	1-2	1. Вода
Фенолфталеин	Бесцветный	Малиновый	8,0-10,0	9,0	2-3	1-79. Спирт

При титровании сильной кислоты сильным основанием (или наоборот) можно применить все индикаторы. При титровании слабой кислоты сильным основанием (или наоборот) применяют фенолфталеин. При титровании слабого основания сильной кислотой (или наоборот) применяют метилоранж, метилрот. Титрование слабой кислоты слабым основанием (или наоборот) не дает достоверных результатов, так как ни один из индикаторов резко свою окраску не изменяет, определить момент окончания реакции невозможно.

Рабочие растворы щелочей *(KOH, NaOH)* готовят из реактивных препаратов. Так как при хранении щелочи способны поглощать CO_2 с образованием на поверхности карбонатов, то отдельные кусочки образца перед взвешиванием освобождают от внешней видоизмененной корки. Для приготовления 1 л 0,1 н раствора едкого натрия или калия на технических весах отвешивают немного больше (около 4,5 г), чем положено по расчету, и растворяют в мерной колбе. Установление точной концентрации полученного раствора можно вести по раствору щавелевой кислоты, который готовится по точной навеске. Для титрования отмеривают 20-25 мл раствора в коническую колбу или стаканчик, разбавляют небольшим количеством воды, прибавляют 2-3 капли индикатора фенолфталеина и, поместив сосуд на белую бумагу, начинают осторожно приливать из бюретки с зажимом или бусинкой раствор щелочи при постоянном помешивании, сначала большими порциями, а под конец - по каплям. Титрование ведется до розового цвета, не исчезающего примерно около минуты. Отсчет ведут по нижнему мениску.

Для приготовления рабочих растворов кислот *HC1* и H_2SO_4 можно использовать их растворы как разбавленные, так и концентрированные. При приготовлении рабочих растворов из концентрированных кислот их сначала разбавляют в 3-4 раза водой и определяют плотность ареометром, затем берут соответствующее количество и разбавляют в определенном объеме воды. Например, плотность соляной кислоты 1,125 г/мл. Это соответствует 24,78%-му раствору *HC1*. Для приготовления 1л 0,1н раствора *HC1* (1 моль-экв.= 36,46 г) надо взять 3,646 г кислоты. В имеющемся растворе необходимое количество кислоты равно (3,646·100):24,78=14,73г, или 14,73:1,125=13,09 мл.

Итак, нужно взять 13,09мл *HC1.* Обычно берут немного больше и разводят водой до 1 л.

Точные концентрации рабочих растворов кислот устанавливают по растворам соды Na_2CO_3, или буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Если в лаборатории отсутствует чистая безводная сода, то ее готовят из бикарбоната *(NaHCOз)* путем высушивания при температуре 250..300°С в течение часа. Устанавливают титр рабочего раствора кислоты как по приготовленному раствору соды, так и способом отдельных навесок. Во втором способе отвешивают на аналитических весах три навески от 0,2 до 0,26 г карбоната натрия и растворяют в 40 мл воды. Затем прибавляют в каждую пробу по 2 капли индикатора метилоранжа и титруют на холоде приготовленным раствором кислоты до появления розового цвета.

ЛабРаб Лабораторная работа№8. Определение молярной концентрации эквивалента и титра соляной кислоты по буре

1. Приготовление 100 мл исходного раствора тетрабората натрия (буры).

Исходным веществом, наиболее удобным для установления титра соляной кислоты, считают тетраборат натрия (буру) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, Водные растворы его, благодаря гидролизу, имеют щелочную реакцию:

$Na_2B_4O_7 + 7H_rO <=> 2NaOH + 4H_3BO_4$

Образующийся 2 моль NaOH оттитровывают соляной кислотой :

$2NaOH + 2HC1 = 2NaCl + 2H_2O$

В ходе титрования равновесие гидролиза тетрабората натрия смещается вправо, и все новые количества щелочи поступают в раствор до тех пор, пока соль полностью не прореагирует. Из суммарного уравнения

$Na_2\ B_4\ O_7 + 2HC1 + 5H_2O = 2NaCl + 4H_3BO_3$

видно, что в результате реакции накапливается слабая ортоборная кислота, следовательно, pH раствора в точке эквивалентности будет меньше 7, и для титрования следует взять метиловый оранжевый (или метиловый красный) индикатор.

$M\ (Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)$=381,4 г/моль

$M_{экв}(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = \frac{M}{2}$= 190,7 г/моль-экв.

Для приготовления 100 мл 0,1 н раствора требуется 190,7 ·0,1·0,1=1,907 г буры. Но отвесить точно вычисленное количество трудно. Поэтому в маленькой пробирке или на часовом стекле берут навеску свежеперекристаллизованной (не выветрившейся) буры около

2 г, с точностью до 0,0002 г, переносят при помощи воронки в мерную колбу емкостью 100 мл, обмывая воронку, приливают немного *горячей воды, так как в холодной бура растворяется плохо.* Добившись полного растворения, охлаждают колбу водой под краном и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают, закрыв колбу пробкой.

Титр буры вычисляют, как обычно, делением навески на объем раствора. Положим, что навеска буры составляла 1,8764 г, тогда:

$T = \frac{1{,}8764\text{г}}{100\text{мл}}$= 0,01876 *г/мл*

Эквивалентную концентрацию раствора вычисляют по формуле:

$Сэкв = \frac{Т \cdot 1000}{Мэкв} = \frac{0,01876 \cdot 1000}{190,7} =$ 0,09837 *моль-экв/л*

$C_{экв}$ = 0,09837 *н*

Величины титра и эквивалентной концентрации раствора всегда должны иметь четыре значащих цифры.

2. Установка эквивалентной концентрации раствора соляной кислоты по буре. Титрование проводят с метиловым оранжевым путем приливания соляной кислоты из бюретки к раствору буры.

Тщательно вымытую бюретку дважды ополаскивают небольшими порциями раствора *HC1* для удаления остатков воды. Пользуясь воронкой, наполняют бюретку раствором соляной кислоты так, чтобы мениск его был несколько выше нулевого деления. Заполняют раствором оттянутую трубку, вытеснив из нее пузырьки воздуха, убирают воронку (так как с нее может капать раствор) и, выпуская лишнюю кислоту, устанавливают нижний край мениска на нулевом делении. В таком состоянии бюретка подготовлена к работе.

Чистую пипетку емкостью 10 мл ополаскивают раствором буры и отмеряют 10 мл его в коническую колбу для титрования. Последнюю каплю жидкости из пипетки не выдувают, а только прикасаются ее концом к стенке колбы. К раствору буры приливают одну каплю метилового оранжевого (раствор буры должен окраситься в желтый цвет). Для удобства титрования в другой конической колбе готовят раствор «свидетеля»: отмеряют в нее 20 мл дистиллированной воды, прибавляют одну каплю метилового оранжевого и несколько капель соляной кислоты. Раствор «свидетеля» должен быть слабо-розовым.

На плоскость штатива кладут лист белой бумаги (экран), ставят на него колбу с раствором «свидетеля» и колбу с исходным раствором буры. Титруют желтый раствор буры раствором соляной кислоты до тех пор, пока цвет раствора «свидетеля» и цвет раствора буры не станет одинаковым. Титрование проводят 3-4 раза до получения сходящихся результатов (т.е. результаты должны отличатся друг от друга не более чем на 0,1 мл). Серию результатов титрования записывают в лабораторный журнал.

Допустим, что на 10 мл 0,1 н раствора буры при четырех титрованиях было израсходовано 9,5; 9,7; 9,8 и 9,8 мл соляной кислоты. Первое из этих чисел отбрасывают как сильно отклонившуюся величину. Из остальных трех отсчетов берут среднее:

$V_{ср}(HCl) = \frac{9,7+9,8+9,8}{3} = 9,77мл$

$V_{ср}(HCl)$ = 0,00977л.

По закону эквивалентов для реагирующих растворов вычисляют эквивалентную концентрацию раствора соляной кислоты:

$$C_{экв1} \cdot V_1 = C_{экв2} \cdot V_2$$

$C_{экв}(HCl) \cdot 0,00977 = 0,1 \cdot 0,01$

$C_{экв}(HCl)$=0,1024 н.

Рабочий титрованный раствор соляной кислоты используют для последующих определений.

Зная $C_{экв}$ (HCl), можно вычислить титр этого раствора:

$T(HCl)= \frac{Сэкв \cdot Мэкв}{1000} = \frac{0,1024 \cdot 36,5}{1000} = 0,003737 \frac{г}{моль}$

$М_{экв}(HCl)= \frac{M}{1} = 36,5$ г/моль-экв.

ЛабРаб Лабораторная работа №9. Определение количественного содержания щелочи (КОН) в заданном растворе

В исследуемый раствор щелочи добавляют 1-2 капли метилоранжа, титруют соляной кислотой, эквивалентная концентрация которой определена по буре в предыдущей работе, до перехода желтой окраски в слабо-розовую, сравнивая окраску со «свидетелем». По объему соляной кислоты, пошедшей на титрование, производят расчет.

По закону эквивалентов: $n_{экв(щ)}= n_{экв(к)}$,

$\frac{m}{Мэкв}= V_{(HCl)} \cdot C_{экв(HCl)}$

$m_щ = V_{(HCl)} \cdot C_{экв(HCl)} \cdot М_{экв(щ)}$,

где $m_щ$ -масса щелочи КОН, г;

$М_{экв(щ)}$ – молярная масса эквивалента щелочи КОН, г/моль – экв;

$V_{(HCl)}$ — объем соляной кислоты, израсходованный на титрование, л.

ЛабРаб Лабораторная работа №10. Определение общей, титруемой, кислотности плодов и овощей

Из измельченной средней пробы берут в предварительно взвешенный стаканчик приблизительно 20 г анализируемого материала, взвешивают с точностью до 0,01 г, переносят навеску без потерь в мерную колбу вместимостью 200 мл, ополаскивают стаканчик несколько раз дистиллированной водой, сливая её в ту же колбу.

Ставят колбу на водяную баню с t=80° С и выдерживают 15 минут для гомогенизированных продуктов - 5 минут. Дают колбе остыть, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, хорошо перемешивают.

Берут пипеткой 20 мл прозрачной вытяжки. Если необходимо, предварительно фильтруют её, переносят в коническую колбу, добавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют стандартизированным раствором до появления бледно-малинового окрашивания, не исчезающего в течение 1минуты.

Общую кислотность продукта в процентах (Х) вычисляют по уравнению:

$X=\frac{V1 \cdot T \cdot V2 \cdot K \cdot 100}{mV3}$,

где V_1 – *объем* стандартизированного $\approx 0,1$ н NaOH , пошедший на титрование, мл;

Т -поправка к титру 0,1н раствора Na OH;

V_2- общий объем полученной вытяжки, мл;

m- навеска анализируемого образца, г;

V_3- объем вытяжки, взятый для титрования, мл;

К - коэффициент для пересчета 0,1 н раствора Na OH на преобладающую в образце кислоту:

яблочную - 0,0067 (семечковые и косточковые плоды);
лимонную - 0,0064 (цитрусовые плоды и ягоды);
щавелевую - 0,0063 (щавель, шпинат);
молочную - 0,0090 (солено-квашеные продукты);
уксусную - 0,0060 (маринады);
винную - 0,0075 (виноградная).

Анализируя жидкие продукты, берут пипеткой 10 - 25 мл сока или раствора, из приведенного расчетного уравнения исключают величины навески и общего объема вытяжки.

??? Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Какие условия необходимы для успешного проведения объемного (титриметрического) анализа?

2. Какой закон лежит в основе всех методов объемного анализа? Как он формулируется? Написать его математическое выражение.

3. Что такое титр, эквивалентная концентрация, точка эквивалентности? Какая формула связывает титр и эквивалентную концентрацию?

4. В чем суть метода нейтрализации? Как практически определить момент окончания реакции в методе нейтрализации?

5. Какие вещества называются индикаторами? Что такое область перехода индикатора? Области перехода каких индикаторов вы знаете?

6. Почему в методе нейтрализации необходимо использовать индикаторы? От чего зависит выбор индикатора в методе нейтрализации? Сформулировать правило подбора индикатора.

7. Какие индикаторы можно использовать при титровании:

а) сильной кислоты сильным основанием (или наоборот);

б) слабой кислоты сильным основанием (или наоборот);

в) слабого основания сильной кислотой (или наоборот)?

8. Указать, какую из перечисленных ниже солей можно использовать в методе нейтрализации:

Na_2SO_4 , $Ba(NO_3)_2$, K_2CO_3. Объяснить правильность выбора.

Написать уравнение гидролиза этой соли.

9. Диссоциацию индикатора можно выразить уравнением:

$IndOH \; <=> \; Ind^+ + OH^-$

синий желтый

Определить окраску индикатора в нейтральной, кислой и щелочной среде.

10. Рассчитать молярные массы эквивалентов H_2SO_4 и $Ba(OH)_2$ в реакциях полной нейтрализации и в реакциях неполной нейтрализации.

11. Сколько граммов $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ содержится в 400 мл 0,1 н р-ра? Рассчитать титр этого раствора.

Ответ: 7,628 г; 0,01907 г/мл.

12. Определить эквивалентную концентрацию раствора ортофосфорной кислоты, если в 3л раствора содержится 19,6 г H_3PO_4.

Ответ: 0,2 н.

13. Сколько граммов $Ca(OH)_2$ требуется для нейтрализации 0,5 моль-экв. кислоты?

Ответ: 18,5 г.

14. Определить эквивалентную концентрацию раствора H_2SO_4, если известно, что на нейтрализацию 0,09 моль-экв. щелочи необходимо 20 мл раствора этой кислоты.

Ответ: 4,5 н.

15. Сколько граммов гидроксида натрия было в растворе, если на нейтрализацию этого раствора израсходовано 25 мл 0,8 н раствора соляной кислоты?

Ответ: 0,8 г.

16.Какой объем 0,03 н раствора уксусной кислоты требуется для нейтрализации раствора, содержащего 0,0855 г $Ba(OH)_2$ в 10 мл?

Ответ: 33 мл.

17. Сколько граммов *КОН* содержится в 1л 25%-го раствора (р=1,24 г/мл)? Рассчитать титр и эквивалентную концентрацию этого раствора.

Ответ: 310 г; 0,31 г/мл; 5,54 н.

18. На нейтрализацию 12 мл раствора HNO_3, с титром 0,008505 г/мл израсходовано 36 мл раствора $Ca(OH)_2$. Рассчитать $C_{экв}$ раствора $Ca(OH)_2$.

Ответ: 0,045 н.

ЛабРаб Лабораторная работа №11. Определение карбонатной жесткости воды

С помощью рабочего раствора соляной кислоты определяют не только содержание щелочей, но и некоторых солей. Большое практическое значение имеет определение карбонатной жесткости воды.

В условиях сельского хозяйства жесткость природных вод изучают, чтобы выяснить их пригодность для растениеводства, животноводства, а также для технических целей (охлаждения двигателей тракторов, автомашин и т.д.).

Известно, что жесткость обусловлена присутствием в воде растворимых солей кальция и магния.

Карбонатная жесткость зависит от содержания в воде гидрокарбонатов кальция и магния. Она почти полностью устраняется кипячением, при котором гидрокарбонаты разлагаются:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Поэтому карбонатную жесткость называют *устранимой* или *временной.*

Некарбонатная жесткость вызывается присутствием в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния. Кипячением она не устраняется и поэтому называется *постоянной.* Сумма карбонатной и некарбонатной жесткости дает *общую жесткость* воды.

Жесткость выражают количеством ммоль-экв растворимых солей кальция и магния, содержащихся в 1л воды. Практически при этом указывают молярную концентрацию эквивалента раствора солей, умноженную на 1000, т.к. 1 моль-экв. содержит 1000 ммоль-экв.

Карбонатную жесткость определяют титрованием определенного объема воды рабочим раствором соляной кислоты. В качестве индикатора используют метиловый оранжевый. Химизм процесса выражается уравнениями:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$
$$Mg(HCO_3)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

Ход определения.

В коническую колбу отмерить пипеткой (бюреткой) 100,0 мл анализируемой воды, прибавить 1-2 капли раствора метилового оранжевого. Титровать рабочим раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски индикатора в бледно-розовую. Повторить титрование 3-4 раза и из сходящихся отсчетов взять среднее. Удобно выполнять титрование со «свидетелем».

Количество израсходованной на титрование кислоты эквивалентно количеству солей, определяющих жёсткость титруемой воды. Так как молярная концентрация эквивалента раствора означает число моль-экв растворённого вещества в *1л* или число ммоль-экв в *1мл*, то произведение молярной концентрации эквивалента раствора соляной кислоты на число мл её, израсходованное на титрование, равно числу ммоль-экв солей, обусловливающих жёсткость и содержащихся в *100,0 мл* воды. Для определения карбонатной жёсткости полученный результат следует увеличить в 10 раз.

Карбонатную жёсткость (временную) можно вычислить по формуле:

$$Ж_к = V_{HCl} \cdot C_{экв HCl} \cdot 10.$$

Пример. На титрование *100,0 мл* анализируемой воды в присутствии метилового оранжевого израсходовали *3,40 мл* 0,09880 н. HCl.

$Ж_к = 3{,}40 \cdot 0{,}09880 \cdot 10 = 3{,}36$ммоль-экв/л

При титровании 100,0 мл воды точно 0,1н раствором кислоты (например, приготовленным из фиксанала) жёсткость воды численно равна числу миллилитров кислоты, израсходованной на титрование.

??? Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. В каких единицах измеряется жёсткость воды?

2. Какие виды жёсткости Вы знаете? Содержанием ионов каких металлов она определяется?

3. Определить временную жёсткость воды , если для устранения на 1000мл воды понадобилось прибавить 40г NaOH.

Ответ: 1ммоль-экв/л

4. Временная жёсткость воды равняется 5 ммоль-экв/л. Вычислить, какое количество соли $Ca(HCO_3)_2$ содержится в 5л этой воды.

Ответ: 2,025г

5. Сколько гашеной извести надо прибавить к $1м^3$ воды, чтобы устранить её временную жёсткость, равную 3,6 ммоль-экв/л?

Ответ: 133,2г

6. 1л природной воды содержит 0,30г $MgSO_4$.Чему равна ее жёсткость?

Ответ: 5ммоль-экв/л

7. Жёсткость воды из скважин и колодцев достигает 8 ммоль-экв/л.Для умягчения такой воды можно использовать золу подсолнечника, в которой содержится около 20% K_2CO_3. Рассчитать, сколько граммов золы нужно израсходовать, чтобы устранить жёсткость 50л такой воды.

Ответ: 138г

8. Сколько $Ca(HCO_3)_2$ содержится в 1м^3 воды, временная жёсткость которой равна 3ммоль-экв/л.

Ответ: 243г

9. Жёсткость воды равна 2,2 ммоль-экв/л. Сколько Na_2CO_3 надо прибавить к 500л такой воды для устранения жёсткости?

Ответ: 58,3г

10. На устранение жёсткости 400л воды из родника пошло 53г Na_2CO_3. Найти жёсткость этой воды.

Ответ: 2,5мг-экв/л

3.2.2. Оксидиметрические (редоксиметрические) методы объемного анализа

В основе этих методов лежат окислительно-восстановительные реакции. По видам рабочих растворов, применяемых для анализа, последние делятся на:

а) перманганатометрию (раствор $KMnO_4$ в кислой среде);

б) хроматометрию (раствор $K_2Cr_2O_7$ в щелочной среде);

в) йодометрию (раствор KI или I_2 в нейтральной среде) и др.

Метод перманганатометрии

Перманганатометрией называют метод титриметрического анализа, при котором рабочим раствором служит раствор перманганата калия. Перманганат калия проявляет окислительные свойства в кислой, щелочной и нейтральной среде. В кислой среде Mn^{+7}, входящий в состав $KMnO_4$, восстанавливает до бесцветных катионов Mn^{+2}. Например:

$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5Na_2SO_3 = 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + 3H_2O$

$Mn^{+7} + 5e^- \rightarrow Mn^{+2}$ | 5 | 2

$S^{+4} - 2e^- \rightarrow S^{+6}$ | 2 | 5

$M(KMnO_4) = 158$ г/моль

$M_{экв}(KMnO_4) = \frac{M}{5} = \frac{158}{5} = 31,61$ г/моль-экв.

При титровании в нейтральной среде Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+4} (обычно до MnO_2, представляющего собой осадок бурого цвета):

$2KMnO_4 + 2H_2O + 3Na_2SO_3 = 2MnO_{2\downarrow} + 3Na_2SO_4 + 2KOH$

$Mn^{+7} + 3e^- \rightarrow Mn^{+4}$ | 3 | 2

$S^{+4} - 2e^- \rightarrow S^{+6}$ | 2 | 3

$M_{экв}(KMnO_4) = \frac{M}{3} = \frac{158}{3} = 52,67$ г/моль-экв.

При титровании в щелочной среде Mn^{+7} восстанавливается до $(Mn^{+6}O_4)^{-2}$, который окрашивает раствор в зеленый цвет:

$2KMnO_4 + 2KOH + Na_2SO_3 = 2K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$

$Mn^{+7} + 1e^- \rightarrow Mn^{+6}$ | 1 | 2

$S^{+4} - 2e^- \rightarrow S^{+6}$ | 2 | 1

$M_{экв}(KMnO_4) = \frac{M}{1} = \frac{158}{1} = 52,67$ г/моль-экв.

Ион $(Mn^{+6}O_4)^{-2}$ очень быстро восстанавливается до MnO_2:

$3KMnO_4 + 2H_2O = MnO_{2\downarrow} + 2KMnO_4 + 4KOH$

То есть при окислении в нейтральной и щелочной среде в конечном итоге образуется бурый осадок MnO_2.

Схематически процесс окисления $KMnO_4$ в кислой, нейтральной и щелочной среде можно изобразить следующим образом:

$KMn^{+7}O_4$ раствор малиново-фиолетовый $\longrightarrow$ $H^+ + 5e^-$ Mn^{2+} бесцветный раствор

$\longrightarrow$ H_2O+3e^- $Mn^{+4}O_2$ бурый осадок

$\longrightarrow$ $OH^- + 1e^-$ $KMn^{+6}O_4$ зеленый раствор

Особенности метода

1. Перманганатометрия проводится в кислой среде, так как окислительные свойства $KMnO_4$ в кислой среде гораздо выше, чем в щелочной и нейтральной. Кроме этого, только в кислой среде в результате реакции образуются бесцветные ионы Mn^{2+}. При окислении в щелочной и нейтральной среде выпадает осадок MnO_2, сильно затрудняющий фиксирование момента окончания реакции.

2. В перманганатометрии не применяются индикаторы, так как в точке эквивалентности 1 избыточная капля приливаемого перманганата вызывает появление розовой окраски. Таким образом, индикатором является сам раствор $KMnO_4$.

3. Перманганат калия под действием света буреет.

LabRab Лабораторная работа №12. Определение молярной концентрации эквивалента и титра перманганата калия по щавелевой кислоте

Реакция, протекающая при титровании, может быть описана уравнением:

$H_2C_2O_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

Уравняйте реакцию методом электронного баланса, рассчитайте молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя.

Ход определения.

В коническую колбу наливают 20 мл 2 н H_2SO_4 и 10 мл 0,02 н щавелевой кислоты, смесь нагревают до 70…..80°С, не доводя до кипения, так как при кипении разлагается щавелевая кислота. Раствор перманганата калия наливают в бюретку. Горячий раствор титруют из бюретки раствором $KMnO_4$, при этом первые 1-2 мл приливают медленно, по каплям, добавляя каждую из них после обесцвечивания предыдущей, и сильно перемешивают раствор. По мере накопления в растворе продуктов реакции обесцвечивание перманганата будет происходить быстрее, так как $MnSO_4$ катализирует реакцию.

Титрование считается законченным, когда появится устойчивая розовая окраска, не исчезающая в течение минуты. Чтобы лучше заметить бледно-розовую окраску, рекомендуют ставить колбу на лист белой бумаги. Если в процессе титрования вместо розовой окраски получилась буро-коричневая, то, очевидно, сделано какое-то упущение (например, прилито недостаточно

H_2SO_4), и анализ повторяют. Титрование проводят 3-4 раза до получения сходящихся результатов (т.е. результаты должны отличаться друг от друга не более чем на 0,1 мл), вычисляют средний объем раствора *$KMnO_4$* и рассчитывают эквивалентную концентрацию раствора перманганата калия, используя закон эквивалентов для реагирующих растворов:

$C_{экв1} \cdot V_1 = C_{экв2} \cdot V_2$

$C_{экв}(KMnO_4) \cdot V_{ср}(KMnO_4) = C_{экв}(H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4)$

$$C_{экв}(KMnO_4) = \frac{Сэкв\,(H2C2O4) \cdot V\,(H2C2O4)}{Vср\,(KMnO4)}$$

Зная эквивалентную концентрацию раствора перманганата калия, можно вычислить его титр по формуле:

$$T = \frac{Сэкв \cdot Мэкв}{1000} г/мл$$

LabRab Лабораторная работа №13. Определение количественного содержания железа в соли Мора

Соль Мора - это двойная соль, имеющая состав *$(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4$* или *$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$.* Но реагирует с перманганатом калия только *$FeSO_4$,* поэтому уравнение реакции взаимодействия соли Мора с *$KMnO_4$* в кислой среде можно записать следующим образом:

$KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$

Уравняйте реакцию методом электронного баланса, рассчитайте молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя.

Ход определения.

В испытуемый раствор соли Мора добавляют 20 мл H_2SO_4 и титруют раствором $KMnO_4$ (эквивалентная концентрация его уже определена в предыдущей работе) до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 1-2 минут.

Для расчетов используем закон эквивалентов.

$m(Fe) = V(KMnO_4) \cdot C_{экв}(KMnO_4) \cdot M_{экв}(Fe)$,

где m(Fe) - масса железа, г;

$C_{экв}(KMnO_4)$ – молярная концентрация эквивалента $KMnO_4$, моль-экв/л,

$M_{экв}(Fe)$ - молярная масса эквивалента железа **(!)**, г/моль-экв,

$V(KMnO_4)$ - объём раствора $KMnO_4$, израсходованного на титрование, л.

??? Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1.В чем сущность перманганатометрии? Почему не нужен индикатор для перманганатометрических определений?

2. Какие реакции называются окислительно-восстановительными, чем они отличаются от других химических реакций?

3. В чем сущность процессов окисления и восстановления?

4. Какие элементы периодической системы Д.И. Менделеева обладают наиболее сильными окислительными и восстановительными свойствами?

5.Назвать наиболее распространенные окислители и восстановители.

6. Какие из приведенных ниже реакций являются окислительно-восстановительными?

а) $2AgBr = 2Ag + Br_2$

б) $Cu(OH)_2=CuO+H_2O$

в) $Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$

г) $Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2$

д) $K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O$

е) $MnO_2 + 4HCl=MnCl_2 + Cl_2 +2H_2O$

7. Как определить $M_{экв}$ окислителя и восстановителя?

8. Рассчитать $M_{экв}$ окислителей и восстановителей в следующих реакциях. Расставить коэффициенты, используя метод электронного баланса.

$KI + H_2O_2 + HCl \rightarrow I_2 + KCl + H_2O$

$Na_2SO_3 + J_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + HI$

$FeSO_4 + HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NO + Fe_2(SO_4)_3, + H_2O$

$CrCl_3 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + NaCl + H_2O$

$K_2CrO_4 + HCl \rightarrow Cl_2 + CrCl_3 + KCl + H_2O$

$KMnO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + KOH \rightarrow K_2SO_4 + MnO_2 + H_2O$

9. Какое действие оказывает свет на раствор перманганата калия при его хранении?

10.Почему титрование раствора щавелевой кислоты раствором перманганата калия в кислой среде необходимо вести при температуре 70...80°С?

11. Почему раствор, содержащий щавелевую и серную кислоты, нельзя доводить до кипения?

12. Сколько граммов перманганата калия нужно взять для приготовления 1 л его раствора, если Т = 0,008348 г/мл? Среда кислая.

Ответ: 8,35 г

13.Навеску $KMnO_4$ в 1,875 г растворили и довели объем раствора водой до 500 мл. Вычислить $C_{экв}$ раствора для реакции: а) в кислой среде; б) в щелочной среде.

Ответ: а) 0,1187 н; б) 0,02373 н

14.На окисление 25 мл 0,02 н раствора $KMnO_4$ соли Мора требуется 40 мл раствора. Определить $C_{экв}$ и титр раствора $KMnO_4$.

Ответ: 0,0125 н; 0,0003951 г/мл

15. Сколько перманганата калия потребуется на окисление 0,3 моль-экв. щавелевой кислоты в кислой среде?

Ответ: 9,483 г

16. Сколько граммов $KMnO_4$ необходимо для приготовления 5 л раствора, титр которого равен 0,00316 г/мл, в кислой среде?

Ответ: 15,8 г

17. Какой объем 0,02 н раствора $KMnO_4$ требуется для окисления 0,1 моль-экв. соли Мора?

Ответ: 5 л

3.2.3. Осадительное титрование

Методы осаждения обусловлены реакциями образования малорастворимых веществ, выпадающих в осадок. Конечный момент реакции определяется большей частью посредством индикаторов, которые в эквивалентной точке вступают в соединение с рабочим раствором с образованием какого-либо характерного признака. Методы могут быть прямыми и непрямыми, т.к. осадитель может быть прибавляем до тех пор, пока не прекратится образование осадка, или же может быть прибавлен избыток его и количество избытка осадителя определено затем титрованием. В качестве рабочего раствора применяется чаше всего нитрат серебра, по которому и называют метод аргентометрическим. На основе аргентометрии производят определение ионов галогенов в их солях.

При применении прямого титрования (метод Мора) галоиды осаждают в виде AgГ, индикатором же служит раствор хромата натрия (K_2CrO_4), который в момент завершения реакции дает с ионами серебра окрашенный осадок состава Ag_2CrO_4.

$Ag^+ + Г^- = AgГ$

$2Ag^+ + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4 + 2K^+$

Метод Мора применим в нейтральной или слабощелочной среде (pH 7-10), т.к. в кислой и щелочной среде происходит разрушение Ag_2CrO_4 с образованием H_2CrO_4 и Ag_2O. Препятствует использованию метода присутствие в растворе других катионов, таких как Ba^{2+}, Pb^{2+} и др.

При непрямом методе титрования (метод Фольгарда) к исследуемому раствору приливают избыток нитрата серебра и остаток его оттитровывают роданидом аммония в присутствии индикатора железо-аммонийных квасцов $NH_4Fe(SO_4)_2$, которые в эквивалентной точке дают розовое окрашивание, вызываемое появлением $Fe(CNS)_3$.

При определении галогенов по данному методу имеют место следующие реакции:

Ag^+(избыток) + $Г^-$ = AgГ+ Ag^+(остаток)

Ag^+(остаток) + CNS^- = AgCNS

$Fe_2(SO_4)_3 + 6NH_4CNS = 2Fe(CNS)_3 + 3(NH_4)_2SO_4$

В аргентометрии обычно применяют 0,1 - 0,05н растворы нитрата серебра и роданида аммония, Мэкв которых равны их молярной массе. Растворы $AgNO_3$ и NH_4CNS готовят приближенные. Точная концентрация (титр) нитрата серебра устанавливается по химически чистому хлориду натрия. $AgNO_3$, в свою очередь, служит исходным раствором и для определения титра роданида аммония. Индикатор K_2CrO_4 готовится в виде 10% - го раствора и применяет-

ся в работе в количестве 1-2 капель. $NH_4Fe(SO_4)_2$ готовят в виде насыщенного водного раствора подкислением азотной кислотой. При каждом титровании его берут 2-3 мл.

LabRaб Лабораторная работа №14. Анализ хлористого калия на содержание KCl

Обычно хлорид калия анализируют на содержание в нем хлора, перечисленного на KCI.

Ход определения:

Точную навеску около 5 г исследуемого образца растворяют в мерной колбе емкостью 250 мл. Из этого раствора пипеткой берут определенный объем (20-25мл) и титруют в присутствии хромокалиевого индикатора рабочим раствором $AgNO_3$.

Реакция, протекающая при титровании: $KCl+AgNO_3=AgCl+KNO_3$

1 мл 0,1н раствора нитрата серебра соответствует 0,00745 г KCI. Следует иметь в виду, что данным методом можно анализировать калийные концентрированные соли, которые не содержат, как примеси, хлориды других металлов, например NaCl.

??? Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Какие вещества можно анализировать методом аргентометрии?
2. В каких случаях содержание хлоридов нельзя определять методом аргенометрии?
3. Сколько граммов $AgNO_3$ необходимо для приготовления 5л 0,5н раствора?

Ответ: 424,7г

4. Определить нормальность раствора хлорида натрия, в 200мл которого 1,4615г NaCl.

Ответ: 0,1250н

5. Вычислить нормальность раствора $AgNO_3$, титр которого 0,008500 г/мл.

Ответ: 0,0500н

6. Определить нормальность раствора $AgNO_3$, если известно, что на титрование 20мл раствора, в 250 мл которого содержится 2,3804г KCl, израсходовано 18,25мл раствора $AgNO_3$.

Ответ: 0,1400н

7. Какое количество воды следует прибавить к 500мл 0,1250н раствора $AgNO_3$, чтобы получить 0,1н раствор?

Ответ: 125мл

8. Раствор $AgNO_3$ содержит в 200мл 2г соли. Что нужно сделать с этим раствором, чтобы получить 0,1н раствор?

Ответ: прибавить 1,3978г $AgNO_3$

9. Вычислить нормальность раствора $AgNO_3$, если известно, что титр этого раствора равен 0,002922 г/мл.

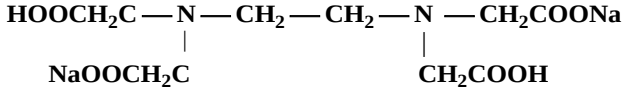
Ответ: 0,05н

10. На чем основано применение хромата калия?
11. В чем заключается сущность метода Мора? Каковы условия его проведения?
12. В чем сущность метода Фольгарда?

3.2.4. Комплексонометрическое титрование

Метод комплексонометрии основан на том, что вещество, содержащееся в рабочем растворе, образует с анализируемым катионом прочное, растворимое внутрикомплексное соединение. Хотя в ходе титрования осадок не образуется, концентрация определяемого иона по мере титрования уменьшается, так как всё большее количество его связывается в комплекс. Определяемый ион связывается в комплекс тем полнее, чем прочнее этот комплекс, т. е. чем меньше константа его нестойкости.

В настоящее время для химического анализа широко применяют группу органических реактивов, объединённых под общим названием – *комплексоны.* Наиболее широко применяется комплексон под названием трилон Б, из которого готовят рабочий раствор для титрования методом комплексонометрии. Трилон Б – кислая динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА или комплексон III, Na_2H_2Tr):



Трилон Б, как и другие комплексоны, образует прочные, растворимые в воде комплексные соединения с ионами магния, щелочноземельных металлов, марганца, редкоземельных и других металлов. При комплексообразовании ион металла замещает ионы водорода в карбоксильных группах комплексона и связывается координационно с ионами азота трилона Б.

Образование комплекса можно представить так:

$$MeInd^- + [H_2Tr]^{2-} = [MeTr]^{2-} + H^+ + HInd^{2-}$$

винно-красный бесцветн. бесцветн. синий

Константа нестойкости таких комплексов чрезвычайно мала: от 10^{-9} до 10^{-18}. В частности, константа нестойкости комплекса кальция $2{,}7 \cdot 10^{-11}$, магния $2{,}0 \cdot 10^{-9}$.

Чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования комплекса, следует связать ионы водорода. Этого достигают, добавляя аммиачный буфер (NH_4OH + NH_4Cl), обеспечивающий достаточно высокий pH раствора.

Индикаторами в методе комплексонометрии служат органические реактивы, которые дают с определяемым ионом характерно окрашенные соединения. Их цвет резко отличается от цвета раствора самого индикатора. Вблизи точки эквивалентности, когда почти все определяемые катионы связываются с трилоном Б в комплекс, т.е. концентрация определяемых ионов резко уменьшается, окраска раствора меняется.

Комплексонометрическое титрование применяют для определения общей жесткости природных вод, которую характеризуют молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния и выражают в $\frac{\text{ммоль} * \text{экв.}}{\text{л}}$.

Раствор 0,05 *н* трилона Б готовят из точной навески препарата. Его формула $Na_2H_2Tr \cdot 2H_2O$, фактор эквивалентности равен 1/2*:*

M($Na_2H_2Tr \cdot 2H_2O$) = 372,3 г/моль,

M $_{экв}$ ($Na_2H_2Tr \cdot 2H_2O$) = 186,15 г/моль-экв.

Навеску трилона Б (9,3075 *г*) растворяют в мерной колбе на 1*л*.

Титр рабочего раствора трилона Б можно проверить по раствору соли магния или кальция известной концентрации, например по раствору сульфата магния, приготовленного из фиксанала.

Для установления точки эквивалентности применяют индикатор хромоген черный специальный ЕТ-00 ($C_{20}H_{13}O_7N_3S$), образующий с ионами кальция и магния растворимые комплексы винно-красного цвета.

$$Ca^{2+} + HJnd^{2-} = CaJnd^{-} + H^{+}$$

Винно – красный

$$Mg^{2+} + HJnd^{2-} = MgJnd^{-} + H^{+}$$

Винно – красный

При титровании комплексы металлов с индикатором разрушаются и образуются более прочные комплексы с комплексом III (при pH 10):

$$CaJnd^{-} + Na_2[H_2R] = Na_2[CaR] + HJnd^{2-} + H^{+}$$

$$MgJnd^{-} + Na_2[H_2R] = Na_2[MgR] + HJnd^{2-} + H^{+}$$

В эквивалентной точке винно-красная окраска раствора сменяется синей.

Для приготовления аммиачной буферной смеси 54 *г* хлорида аммония растворяют в 350 мл концентрированного раствора аммиака и дистиллированной водой доводят до 1 *л.*

Ход определения. Отмерить в мерной колбе 100,0 *мл* исследуемой воды и перенести количественно в коническую колбу. Добавить 5 *мл* буферной смеси. Прибавить индикатор (хромоген черный) на конце шпателя (20-30 мг). После тщательного перемешивания раствор окрасится в винно-красный цвет. Полученный раствор оттитровать 0,05 *н* раствором трилона Б. К концу титрования раствор трилона Б прибавлять по каплям, встряхивая смесь в колбе после добавления каждой капли. Титрование можно считать законченным, если после добавления одной капли раствора трилона Б окраска раствора из фиолетовой превратится в синюю и от добавления лишней капли раствора трилона Б не изменится.

Повторите титрование 3 раза и из сходящих отсчетов возьмите среднее.

Общую жесткость воды (Ca^{2+} и Mg^{2+} на 1 литр) вычислите по формуле:

$$Ж_о = \frac{C_{экв} \cdot V_1}{} \cdot 1000 ,$$

V_2

где $C_{экв.}$ – молярная концентрация эквивалента раствора комплексона III,

V_1- объем рабочего раствора комплексона III (мл), затраченный на титрование,

V_2 – объем воды (мл), взятый для определения.

??? Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Какие ионы определяют методом комплексонометрического титрования?
2. Что лежит в основе комплексонометрического титрования:
   а) образование трудно растворимого соединения?
   б) окислительно-восстановительный процесс?
   в) образование растворимой внутрикомплексной соли?
   г) образование нерастворимой внутрикомплексной соли?
3. Какие индикаторы используют в методе комплексонометрии?
4. На чем основано фиксирование точки эквивалентности в методе комплексонометрии?
5. По какому веществу устанавливают титр раствора комплексона III?
6. К каким индикаторам относится мурексид ? (а) pH-индикаторам, б) редокс-индикаторам, в) металл-индикаторам, г) адсорбционным индикаторам.)
7. Какие соли обусловливают временную жесткость воды? Каким образом можно удалить временную жесткость?
8. Какие соли вызывают постоянную жесткость воды? Способы ее устранения.
9. Присутствие каких солей определяет общую жесткость воды?
10. Выбрать правильное окончание уравнения образования комплекса Me^{2+} с комплексоном III:

$$Me^{2+} + H_2R^{2-} =$$

а) $MeR^{2-} + 2H^+$; б) $MeR^- + H^+$;
в) $MeR + 2H^+$; г) $MeR^{2-} + H^+$;

11. В чем состоит преимущество комплексона III по сравнению с комплексоном II?
12. Написать структурные формулы комплексов Al^{3+} и Ti^{4+} с комплексоном III.
13. Закончить уравнение реакции образования комплекса Me^{3+} с комплексоном III:

$$Me^{3+} + H_2R^{2-} =$$

а) $MeR^{2-} + 2H^+$; б) $MeR^- + H^+$;
в) $MeR^- + 2H^+$; г) $MeR + 2H^+$

14. Определить величину и знак заряда внутренней сферы комплекса Zn^{2+} с комплексоном III.

Раздел 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Общая характеристика методов

Химические методы анализа сегодня не удовлетворяют современным требованиям. Для управления технологическими и биологическими процессами нужны быстрые методы анализа. Физико-химические методы анализа (или инструментальные) отличаются высокой чувствительностью и быстротой выполнения.

Они основаны на использовании физико-химических свойств веществ. При выполнении анализов физико-химическими методами точку стехиометричности (точку эквивалентности) определяют не визуально, а при помощи приборов, которые фиксируют изменение физических свойств исследуемого вещества в точке эквивалентности. Для этой цели обычно применяют приборы со сложными оптическими или электрическими схемами, поэтому их еще называют *методы инструментального анализа*

Инструментальные методы анализа занимают ведущее место в аналитической химии, важную роль они играют при контроле загрязненности окружающей среды. Современная аналитическая химия широко использует достижения физики, квантовой механики. Возникают новые современные «гибридные» методы.

Среди основных физико-химических методов широкое применение находят электрохимические, оптические и хроматографические методы анализа.

Электрохимические методы анализа основаны на использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией анализируемого раствора и поддающийся измерению, может служить аналитическим сигналом.

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

Хроматографические методы основаны на том, что даже у близких по составу или строению веществ наблюдаются существенные различия в поглощении сорбентами. Хроматографический анализ был предложен в 1903 г. русским ученым М.С. Цветом. Это современный метод, позволяющий быстро и надежно определять содержание отдельных компонентов в смесях, концентрировать и идентифицировать компоненты. Метод находит широкое применение для контроля пищевых продуктов, очистки веществ, обнаружения пестицидов и т.д.

4.1. Электрохимические методы анализа

Существуют различные способы классификации электрохимических методов. Рассмотрим классификацию по природе измеряемого параметра электрохимической ячейки (табл.7).

Таблица 7 . Классификация электрохимических методов анализа по измеряемому параметру электрохимической ячейке

Измеряемый параметр	Условия измерения	Метод
Потенциал, E,В	I = 0	Потенциометрия
Ток I, мкА	$I = f(E_{налож.})$	Вольтамперометрия
Количество электричества Q, Кл	I = const или E = const	Кулонометрия
Удельная электропроводность x, См $см^{-1}$	I =(1000 Гц)	Кондуктометрия
Масса, m,г	I = const или E = const	Электрогравиметрия

Различают *прямые* и *косвенные* электрохимические методы. В *прямых методах* используют зависимость силы тока, потенциала и других параметров от концентрации определяемого компонента. В *косвенных методах* силу тока, потенциал и другие параметры измеряют с целью нахождения конечной точки титрования определяемого компонента подходящим титрантом, т.е. используют зависимость измеряемого параметра от объема титранта.

4.1.1 Потенциометрия

Потенциометрический метод основан на измерении электродного потенциала, величина которого обусловлена концентрацией, (точнее, активностью) потенциалопределяющего компонента раствора.

Изменение концентрации иона непременно сопровождается изменением потенциала на электроде, погруженном в титруемый раствор. При этом около точки эквивалентности наблюдается скачок потенциала, который фиксируется при помощи потенциометра. В данном случае электрод как бы сам служит индикатором и может быть назван индикаторным электродом.

Электродный потенциал (E, В) вычисляют по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a \qquad (1)$$

где E^0 –стандартный потенциал, В; R – универсальная газовая постоянная (8,313 Дж); T –абсолютная температура, К; F – число Фарадея (96490 Кл); n – заряд потенциал

определяющего иона; a – его активность.

В уравнение (1) вводят значения величин R и T (298К), учитывают коэффициент перехода от натуральных логарифмов к десятичным (2,3026) и получают уравнение:

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \cdot \lg a \qquad (2)$$

Активность ионов **a** связана с концентрацией **C** соотношением **a = fC**, где f – коэффициент активности. В разбавленных растворах коэффициент активности близок к единице, для бесконечно разбавленных растворов уравнение Нернста имеет вид:

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \cdot \lg C \qquad (3)$$

Потенциометрический метод анализа подразделяется на *прямую потенциометрию - (ионометрию) и потенциометрическое титрование.*

Прямая потенциометрия основана на измерении потенциала индикаторного электрода и расчете концентрации определяемых ионов по уравнению Нернста.

В основе *потенциометрического титрования* находится резкое изменение потенциала индикаторного электрода в точке стехиометричности.

Выбор электродов

Применяемый в потенциометрических определениях гальванический элемент снабжен двумя электродами, которые погружают в один раствор (гальванический элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, соединенных жидкостным контактом (цепь с переносом).

Электроды представляют собой металлические пластинки, которые при погружении в раствор определенного состава в результате происходящего на поверхности электрохимического процесса и образования двойного электрического слоя приобретают более или менее устойчивый потенциал.

В зависимости от характера электрохимической реакции, протекающей на поверхности раздела: металл - раствор, различают электроды *первого* и *второго* рода.

К электродам *первого рода* относятся металлы, потенциалы которых обратимы относительно одноименных ионов, например, Ag-электрод в растворе, содержащем ионы Ag^+

Потенциалы *электродов второго рода* обратимы относительно анионов, образующих с катионами металла электрода малорастворимый осадок, например, Ag - электрод в насыщенном растворе AgCl в присутствии ионов Cl^-.

По назначению электроды делятся на *электроды сравнения и индикаторные.* Потенциал индикаторного электрода зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе. Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов (электрод сравнения).

В потенциометрическом методе анализа применяются *индикаторные электроды двух видов:*

1. электроды, на межфазных границах которых протекают реакции, сопровождающиеся переходом электронов (*электронообменные электроды*).

2. электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции (*мембранные или ионоселективные электроды*).

Ионоселективные электроды подразделяются, в свою очередь, на пять групп:

- стеклянные;
- твердые с гомогенной или гетерогенной мембраной;
- жидкостные;
- газовые;
- для измерения активности (концентрации) биологических сред.

Потенциометрическое титрование применяют при определениях, выполняемых методом нейтрализации, особенно в тех случаях, когда титруемые жидкости окрашены или мутны, что препятствует использованию цветных индикаторов. Потенциометрический метод позволяет также определять несколько точек эквивалентности при титровании раствора, содержащего смесь электролитов.

Обычно в стакан с исследуемым раствором погружают водородный электрод и одно плечо электролитического мостика; другое плечо мостика соединяют с каломельным электродом. Определяют потенциал и приступают к титрованию, выпуская из бюретки каждый раз определенный объем рабочего раствора реактива (0,5 – 2,0 мл), перемешивая и делая отсчет разности потенциалов. Результаты опыта изображают графически: на оси абсцисс откладывают объем рабочего раствора реактива в миллилитрах, а на оси ординат – величины pH или потенциала. При этом точка перегиба на полученной кривой совпадает с точкой эквивалентности титрования.

Аппаратура, используемая в потенциометрии

Устройство pH-метра и подготовка его к работе

pH-метр-милливольтметр pH-340 — лабораторный прибор, предназначенный для измерения pH, pNa и редокс-потенциалов (рис. 6).

Все рукоятки управления прибором pH-340 выведены на наклонную лицевую панель, на которой установлено показывающее устройство 7, его шкала градуирована в единицах pH и милливольтах.

В левой нижней части лицевой панели имеются рукоятки настройки по буферному раствору «$E_и$» (2), регулировки крутизны шкалы «S» (3). Рукоятки «$E_и$» и «S» закрыты колпачками, предупреждающими случайные изменения настройки при работе. Рукоятка 4 предназначена для включения прибора в сеть, переключатель 5— для изменения размаха шкалы. Индикаторная лампа 6 сигнализирует о включении прибора. Ручная компенсация характеристик прибора при изменении температуры анализируемого раствора осуществляется рукояткой 7. Рукоятка 8 предназначена для переключения пределов измерений, рукоятка 9 — для переключения рода работ.

На задней стенке pH-метр-милливольтметра pH-340 расположены элементы для подключения блока автоматического титрования, регистрирующего прибора и термокомпенсатора, а также предохранитель и сетевой шнур.

Подготовка прибора pH-340 к работе заключается в следующем.

1.Включают прибор в сеть (напряжение 220 В) с помощью сетевого шнура.

2.Устанавливают компенсатор температуры 7 на соответствующее значение для анализируемого раствора.

3.Включают прибор рукояткой 4 и дают ему прогреться, при включении прибора загорается индикаторная лампа 6.

4. Проверяют и настраивают прибор по буферным растворам. Порядок настройки прибора:

а) подключают электроды к pH-метру;

б) в ячейку помещают один из буферных растворов (например, с pH 4,01) и погружают в него электроды;

в) включают прибор, настроив его на соответствующий предел измерений переключателем «Предел измерения»;

г) устанавливают рукояткой 2 «Настройка по буферному раствору» стрелку прибора на необходимое значение pH (4,00).

Показания прибора контролируют измерением pH двух-трех других буферных растворов.

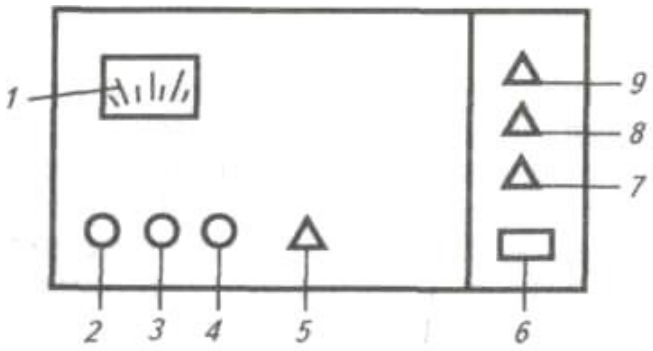


Рис. 6. Передняя панель pH-метра-милливольтметра pH-340:

1 — показывающее устройство; 2—рукоятка настройки по буферному раствору «$E_и$»; 3 — рукоятка регулировки крутизны шкалы «S»; 4— рукоятка включения прибора в сеть; 5—переключатель размаха шкалы; 6— индикаторная лампа; 7— ручной термокомпенсатор; 8— переключатель пределов измерения; 9— переключатель рода работ

5. При использовании в качестве индикаторного платинового электрода проверяют его потенциал. Для этого:

а) помещают электроды в раствор, содержащий 3,8018 г $K_4[Fe(CN)_6]$ и 13,5001 г $K_3[Fe(CN)_6]$ в 1дм^3 дистиллированной воды;

б) переключатель пределов измерения устанавливают на требуемый диапазон;

в) переводят рукоятку переключателя 9 «Род работ» в положение «мВ» и отсчитывают показания прибора. При установке переключателя размаха шкалы в положение «15 pH» отсчитывают показания по нижней шкале при-

бора (от 1 до 14 единиц), при установке переключателя в положение «3 pH» отсчет проводят по верхней шкале.

По отношению к хлоридсеребряному электроду потенциал платинового электрода равен (272 ± 3) мВ при (25 ± 1) ºС.

Устройство универсального иономера

Универсальный иономер ЭВ-74 предназначен для измерения pH (pX), редокс-потенциалов, а также проведения потенциометрического титрования. Передняя панель универсального иономера ЭВ-74 представлена на рис. 7.

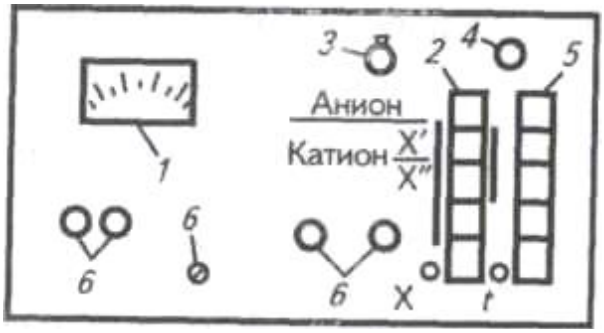


Рис. 7. Передняя панель универсального иономера ЭВ-74:

1 — показывающее устройство; 2 — кнопки выбора рода работ; 3 — тумблер включения в сеть; 4 — индикаторная лампа; 5 —кнопки включения диапазона измерений; 6 — рукоятка оперативного управления прибором

Подготовка прибора ЭВ-74 к работе заключается в следующем.

1.В зависимости от вида измерений выбирают необходимые электроды. Переключатель 2 ставят в положение «1», переключатель 5—в положение «1 ÷19», включают прибор тумблером 3 в сеть и прогревают 30 мин (при этом загорается индикаторная лампа 4).

2.Выбирают вид температурной компенсации: ручная термокомпенсация используется при постоянной температуре раствора, автоматическая — при изменяющейся температуре. Устанавливают требуемый температурный режим переключателем «Термокомпенсатор», расположенным на задней стенке прибора.

При ручной термокомпенсации устанавливают температуру раствора с точностью до 0,5 °С. Для этого нажимают кнопку одного из диапазонов измерений 5 (кроме «1÷19»), затем кнопку «1»,рукояткой 6 «Температура раствора» устанавливают стрелку показывающего устройства 1 на значение, соответствующее измеренной температуре раствора.

Измерение редокс-потенциала заключается в следующем.

1. Погружают электроды в электролитическую ячейку с раствора.
2. Нажимают кнопки «мВ» и выбранного диапазона измерений 5.

3.Нажимают или отжимают кнопку «Анион/Катион» в зависимости от знаков (положительные или отрицательные) измеряемых потенциалов.

4.После установления показаний записывают значение потенциала или pX по верхней шкале прибора и умножают его на 100

Настройка иономера и измерение pX. Перед измерением pX иономер настраивают на данную электродную схему по контрольным растворам с известными значениями pX.

Для измерения pX:

1)погружают электроды в раствор;

2)нажимают на переключателе 2 кнопку «pX»; кнопку «Анион/Катион» нажимают (при измерении pX катиона) или отжимают (при измерении pX аниона);

3)нажимают на переключателе 5 кнопку «1÷19» и по шкале показывающего устройства 7 находят ориентировочное значение pX. В соответствии с ним нажимают одну из кнопок «Узкого диапазона» переключателя 5 и записывают уточненное значение pX по верхней шкале (начало шкалы соответствует началу выбранного диапазона pX);

4)после окончания измерений нажимают кнопку «t», электроды для измерения pH погружают в воду, электроды для измерения pX — в раствор соответствующей соли.

Установка для потенциометрического титрования состоит из измерительного прибора (pH-метр pH-340, универсальный иономер ЭВ-74), электролитической ячейки, датчика, магнитной мешалки, бюретки, закрепленной в штативе. Схема установки для потенциометрического титрования приведена на рис. 8.

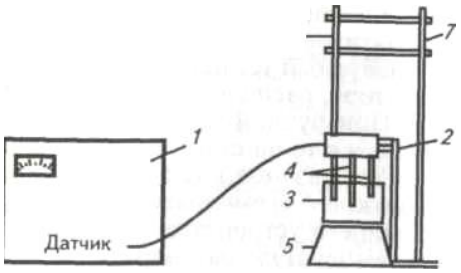


Рис. 8. Установка для потенциометрического титрования:

1 — pH-метр; 2—датчик; 3 — электролитическая ячейка; 4 — электроды; 5— магнитная мешалка; 6— бюретка; 7— штатив

Порядок работы на установке для потенциометрического титрования следующий.

1.Включают подготовленный к работе pH-метр в сеть и прогревают в течение 30 мин.

2.Промывают электроды дистиллированной водой, остатки влаги удаляют фильтровальной бумагой.

3.Помещают анализируемый раствор в электролитическую ячейку, погружают электроды, включают магнитную мешалку.

4.Заполняют бюретку титрантом и титруют.

5.Измеряют pH на приборе как функцию объема добавляемого титранта.

Титруют две пробы анализируемого раствора: одну — для получения приближенных результатов, другую — для получения точных результатов. В первом варианте титрант добавляют отдельными порциями объемом 1 $см^3$ до

резкого изменения показаний прибора (например, pH). Данные записывают в таблицу:

Объем титранта *V*, $см^3$	Показания прибора (pH)

Для точного титрования сразу добавляют (V — 1) $см^3$ титранта, затем вводят титрант порциями по 0,1 $см^3$. Данные записывают в таблицу:

Объем титранта V, см*	ΔV, $см^3$	pH	ΔpH	ΔpH / ΔV

Здесь ΔV— разность объемов добавляемого титранта, ΔpH — разность значений pH между отдельными измерениями. Титруют до достижения максимального значения Δ pH/ ΔV. По полученным данным строят графики в координатах pH — V и (Δ pH/ ΔV) — V , по которым находят объем титранта в точке стехиометричности.

6. После окончания работы прибор отключают от сети, электроды промывают и погружают в стакан с дистиллированной водой.

LabRab Лабораторная работа №16. Определение кислотности молока и кисломолочных продуктов

Методика основана на потенциометрическом титровании кислых солей, содержащихся в молоке и кисломолочных продуктах.

Необходимые реактивы, посуда и оборудование:

1. Гидроксид натрия, 0,1 моль/$дм^3$ раствор.
2. Бюретка вместимостью 25 $см^3$.
3. Мерный цилиндр вместимостью 25 $см^3$.
4. Пипетка вместимостью 10 $см^3$.
5. Установка для потенциометрического титрования.
6. Стеклянный индикаторный электрод.
7. Хлоридсеребряный электрод сравнения.
8. Анализируемый кисломолочный продукт (молоко, кефир, простокваша, ряженка, сливки, йогурт).

Ход определения:

В электролитическую ячейку пипеткой отбирают 10 $см^3$ анализируемого продукта, прибавляют 20 $см^3$ дистиллированной воды, погружают электроды, включают мешалку и титруют раствором NaOH до получения скачка и последующего незначительного изменения pH. По данным титрования строят графики в координатах pH — V и (Δ pH/ ΔV) — V. По кривым титрования находят объем титранта в точке стехиометричности.

Кислотность молока (К, градусы Тернера) рассчитывают по формуле

$$К = 10\ V,$$

где V — объем раствора NaOH, израсходованный на титрование кислых солей, содержащихся в молоке и кисломолочных продуктах, $см^3$; 10 — коэффициент пересчета, учитывающий объем титранта при анализе 100 $см^3$ анализируемого продукта.

4.1.2. Вольтамперометрические методы

Вольтамперометрия включает классическую полярографию, инверсионную вольтамперометрию, вольтамперометрию с быстрой разверткой, вольтамперометрическое титрование и некоторые другие методы.

Полярографический метод относится к группе методов, объединяемых общим названием вольтамперометрия.

Создана большая серия автоматических полярографов, позволяющих определять очень малые количества вещества. Обработка результатов анализа облегчается возможностью сочетания прибора с ЭВМ.

Сущность вольтамперометрического анализа

Вольтамперометрия - метод анализа и физико-химических исследований, основанный на изучении вольтамперограмм, т.е. кривых зависимости тока электрохимической реакции ячейки, возникающего в результате окислительно-восстановительных процессов на индикаторном электроде, от потенциала его поляризации. Электрохимическая ячейка содержит исследуемый раствор (или расплав), индикаторный и вспомогательный электроды, с помощью которых задают поляризующее напряжение от внешнего источника. Как правило, вспомогательный электрод не поляризуется, т.е. его потенциал практически не меняется при прохождении тока через электрохимическую ячейку, поскольку его площадь во много раз превосходит площадь индикаторного электрода.

Для снятия вольтамперограмм специально приготовленный раствор, содержащий анализируемое вещество, помещают в электролитическую ячейку с двумя либо тремя электродами. К электродам ячейки подводят питание от внешнего источника. Если устанавливать различные значения напряжения на ячейке и измерять средний ток, проходящий через нее, то по этим данным можно построить статическую вольтамперную характеристику в прямоугольной системе координат напряжение - ток. Она имеет особую форму и называется вольтамперограммой (рис. 9).

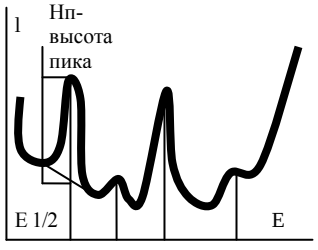


Рис 9. Вольтамперограмма раствора, содержащего несколько веществ

Вольтамперограмма содержит в себе информацию о количестве и природе вещества, находящегося в растворе. Установлено, что высота пика тока на вольтамперограмме (Нп) пропорциональна концентрации вещества и потому она является мерой количественного анализа. Потенциал, соответствующий вершине пика Е 1/2, характеризует природу вещества. Этот потенциал называют потенциалом пика для анализируемого вещества. Потенциал пика не зависит от концентрации вещества, индикаторного электрода и для данного раствора определяется только природой вещества, находящегося в нем. Поэтому потенциал пика является критерием качественного анализа. Если в растворе несколько веществ, что чаще всего бывает на практике, то вольтамперограмма имеет несколько пиков, каждый из которых качественно и количественно определяет соответствующее вещество.

Одним из главных понятий вольтамперометрического анализа является диффузионный ток. Любой объем раствора характеризуется различными концентрациями растворенного вещества. Это означает, что в разных частях среды существуют различные химические потенциалы. В результате начинается движение частиц вещества из областей большей концентрации в области меньшей концентрации. Такое движение есть диффузия, а ток, вызванный этим движением, носит название диффузионного. В зависимости от вида ИЭ (его поверхности) диффузия может быть линейной и сферической к электроду. Выше отмечалось, что полярография основана на окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в приэлектродной области. Общий вид таких реакций выглядит следующим образом:

Ox + nē <--> Red,

где Ox, Red - соответственно окисленная и восстановленная формы вещества.

Интенсивность реакции зависит от концентрации электрохимически активного вещества (деполяризатора) и от количества электронов n, участвующих в реакции (электрохимическая активность). Поэтому пики различных веществ могут иметь различную ширину и различную высоту при равенстве концентраций двух деполяризаторов с различной электрохимической активностью.

Существует несколько режимов, определяющих универсальность метода. Классификационное деление режимов по классификации индикаторного электрода:

1. Ртутно-капающий электрод (РКЭ). Этот измерительный электрод представляет собой капилляр, из которого происходит естественное капание ртути. Он обеспечивает наибольшую точность и достоверность получаемых данных за счет того, что при падении ртутных капель его поверхность каждый раз обновляется.

2. Стационарный электрод (ЭС). Эти измерительные электроды имеют неизменную поверхность, меньшую точность, чем РКЭ, но за счет возможности предварительного накопления анализируемого вещества позволяют резко повысить чувствительность определения. Современные стационарные электроды можно разделить на:

-статический ртутный электрод (СРЭ);

-твердые амальгамированные;

-ртутно-графитовые;

-из других твердых материалов (например платина, золото, серебро).

Введены в практику вольтамперометрического анализа методы, позволяющие определять более низкие концентрации. Их можно разделить на инструментальные и методические. К инструментальным относятся:

- *вольтамперометрия* с быстрой разверткой напряжения. ;
- *вольтамперометрия переменного тока*.

К новым методическим вариантам вольтамперометрии относятся различные виды инверсионной вольтамперометрии с предварительным электрохимическим, адсорбционным или химическим накоплением определяемого вещества на поверхности или в объеме индикаторного электрода. Для этого варианта характерны высокая разрешающая способность и самый низкий уровень определяемых концентраций.

Определение концентрации вещества в растворе является главной целью анализа. Расчет концентраций вещества в растворе можно проводить тремя основными методами:

-методом калибровочных графиков;

-методом стандартных добавок;

-методом стандартных растворов.

Таким образом, вольтамперометрический анализ - многогранный метод исследования, связанный со сложными электрохимическими процессами в ячейке, с большим многообразием методов и средств воздействия на ячейку и, в частности, на индикаторный электрод, требующий высокой точности при регистрации вольтамперограмм и особенно при обработке результатов анализа, математическом описании и программной реализации метода на различных ее этапах.

LabRab Лабораторная работа № 17 .Определение меди, цинка, свинца и кадмия в пищевых продуктах методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторе ТА-7

Анализатор устанавливают в вытяжном шкафу.

К выполнению измерений и (или) обработке их результатов допускают лиц, владеющих техникой инверсионно-вольтамперометрического метода анализа и изучивших руководство по эксплуатации вольтамперометрического анализатора ТА.

Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают раствором соды ($NaHCO_3$), затем многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики протирают фильтром с пищевой содой, ополаскивают водопроводной водой и бидистиллированной водой. Обрабатывают концентрированной серной кислотой (0,1-0,2 $см^3$ или 4-6 капель), нагревают на плитке при температуре 300-350°С до прекращения выделения паров кислоты. Прокаливают в муфельной печи при температуре 500-600°С в течение 20-30 минут. Затем снова ополаскивают бидистиллированной водой.

Основные растворы, содержащие 100,0 мг/дм^3 цинка, кадмия, свинца и меди, готовят из государственных стандартных образцов состава растворов с аттестованными концентрациями элементов 1,0 мг/$см^3$ (1000 мг/дм): в мерные колбы вместимостью 50,0 $см^3$ вводят по 5,0 $см^3$ стандартного образца состава

ионов цинка, кадмия, свинца и меди (каждого металла в отдельную колбу) и доводят объемы до меток бидистиллированной водой.

Хлорид калия 1 М. 7,46 г KCI растворяют бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100,0 $см^3$. Доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Перманганат калия 3 %. 3,00 г $KMnO_4$ растворяют бидистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100,0 $см^3$ и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Спиртовой раствор $Mg(NO_3)_2$: 10 %. 10,0 г $Mg(NO_3)2$, растворяют этиловым спиртом в мерной колбе вместимостью 100,0 $см^3$ и доводят объем до метки этиловым спиртом.

Перекись водорода 3 %. 5 $см^3$ перекиси водорода 30 % разбавляют в мерной колбе вместимостью 50,0 $см^3$ бидистиллированной водой.

Хлорсеребряный электрод (ХСЭ). Применяют в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода.

Хлорсеребряный электрод представляет собой спираль из серебряной проволоки покрытой AgCI, помещенную в корпус с полупроницаемой пробкой, который заполнен одномолярным раствором KCI. Конец серебряной проволоки имеет токовыводящий контакт для подключения к прибору.

Перед работой корпус электрода заполняют с помощью дозатора или шприца одномолярным раствором хлорида калия, закрывают и выдерживают не менее двух часов (при первом заполнении) в одномолярном растворе KCI для установления равновесного потенциала. Электрод перезаполняют новым раствором KCI не реже одного раза в неделю.

ХСЭ и вспомогательные электроды хранят в одномолярном растворе хлорида калия.

Рабочий ртутно-пленочный электрод (РПЭ). Представляет собой полимерный стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 1,8 мм, длиной 7-8 мм. Для подготовки электрода к работе наносят на поверхность серебра пленку ртути «механическим» или «электрохимическим» способом. Перед этим рабочую поверхность электрода (серебряную проволоку) опускают на одну-две секунды в концентрированную азотную кислоту. Хорошо ополаскивают бидистиллированной водой и амальгамируют «механическим» или «электрохимическим» способом.

«Механический» способ амальгамирования электрода. Опускают часть серебряной проволоки (1-2 мм) в металлическую ртуть. Затем ртуть на электроде растирают фильтровальной бумагой для равномерного ее распределения по всей поверхности. Электрод промывают бидистиллированной водой.

«Электрохимический» способ амальгамирования электрода. Устанавливают в ячейку "А" анализатора ТА хлорсеребряный и незаамальгамированный рабочий электроды, бюкс с насыщенным раствором $Hg_2(NO_3)2$- Задают значение тока электролиза 2,5 тА; длительность 240 секунд. Проводят накопление пленки ртути на рабочий электрод.

Процедуру амальгамирования рабочей поверхности электрода повторяют при появлении незаамальгамированных участков на поверхности электрода. Заамальгамированный ртутно-пленочный электрод хранят в бидистиллированной воде.

Перед работой (в последующие дни) электрод протирают фильтровальной бумагой.

Рабочий серебряный электрод модифицированный (СЭМ). Используют при определении в пробах только кадмия и свинца. СЭМ представляет собой полимерный стержень с запрессованной серебряной проволокой с модифицированной поверхностью диаметром длиной 7-8 мм. Дополнительная подготовка электрода к работе не требуется. СЭМ хранится в бидистиллированной воде.

Предварительная подготовка проб

Предварительно пробы твердых продуктов необходимо гомогенизировать.

В кварцевые стаканчики (фарфоровые тигли), предварительно проверенные на чистоту, помещают навески анализируемой пробы в соответствии с данными, приведенными в таблице 8.

Таблица 8. Масса навески анализируемых продуктов

Анализируемый объект	Навеска, г
Мука, мучные и кондитерские изделия, крупа, зерно, конфеты, овощи, фрукты	1.0-1.5
Кофе, какао, чай, сублиматы, концентраты, БАДы	0.5-1.0
Мясо, рыба, продукты их переработки, молочные	1.0-1.5
Напитки алкогольные и безалкогольные	5.0
Корма, кормовые добавки	0.1-0.5

Навеску пробы высушивают (жидкие продукты - выпаривают) на электроплитке или в выпаривателе печи ПДП при температуре 150-250°С до прекращения выделения дымов. Добавляют в стаканчики с пробой по 2.5-3.0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и выпаривают на электроплитке или в выпаривателе печи ПДП при температуре 150-250°С до трети первоначального объема, не допуская разбрызгивания. Если проводят разложение твердых продуктов, то проба должна полностью раствориться. Если проба растворилась частично, стаканчики снимают с печи, через 2-3 минуты добавляют 2.5-3.0 $см^3$ концентрированной HNO_3 и снова выпаривают до трети первоначального объема, не допуская разбрызгивания. Пробу слегка охлаждают (выдерживают 3-4 минуты при комнатной температуре). Сначала добавляют 2-2.5 $см^3$ азотной кислоты, потом по каплям 1-1.5 $см^3$ 30 %-ого раствора перекиси водорода. Выпаривают раствор, постепенно поднимая температуру от 150 до 350°С до прекращения выделения дымов, следя, чтобы не было разбрызгивания раствора.

Стаканчики помещают в муфель или камеру озоления печи ПДП и выдерживают пробу при температуре 450°С 15 минут, после чего стаканчики вынимают.

Пробу слегка охлаждают (выдерживают 5-6 минут при комнатной температуре). Сначала добавляют 2-2.5 $см^3$ азотной кислоты, потом по каплям 0.5-1.0 $см^3$ 30 %-ого раствора перекиси водорода. Выпаривают до прекращения выделения дымов при температуре 150-350°С, не допуская разбрызгивания пробы. Стаканчики помещают в муфель или камеру озоления печи ПДП и

выдерживают пробу при температуре 450°С 30 минут, после чего стаканчики вынимают.

Операции по добавлению азотной кислоты с перекисью водорода и выдерживание в муфеле повторяют до получения однородной золы белого, серого или рыжеватого цвета без угольных включений.

Перед анализом осадок растворяют в 1 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты и 9 $см^3$ бидистиллированной воды, перемешивая раствор стеклянной палочкой. Добавляемую кислоту и воду отмеряют с точностью до 0.01 $см^3$. Для анализа берут аликвоту подготовленной пробы.

Подготовка анализатора

Подготовка анализатора ТА к выполнению измерений и порядок работы приведены в руководстве по эксплуатации данного прибора и в справочном руководстве к программному обеспечению.

Набирают (если в каталоге нет) методику "Определение ТМ в продуктах" для выполнения измерений с параметрами, приведенными ниже и в таблице 9.

Диапазон измерения токов: 20 или 25 мкА.

Время интегрирования: 20 мс.

Ячейка: трех-электродная (вспомогательный электрод - включен).

Повторов в серии: 5.

Таблица 9. Параметры методики «Определение ТМ в продуктах»

Этап	Потенциал, В	Время выполнения этапа, с	Состояние исполнительных	
			УФ-	Вибра-
Подготовка*	0	200	Вкл.	Вкл.
Очистка (ЭХО)	0.05;-1.3	15	Вкл.	Вкл.
Растворение	0.05	20	Выкл.	Вкл.
Накопление	-1.5	30	Вкл.	Вкл.
Успокоение	-1.3	5	Выкл.	Выкл.

*) Этап «Подготовка» выполняется только перед регистрацией серии вольтамперограмм.

Потенциалы пиков элементов: Zn: -0.9 В, Cd: -0.6 В, Pb: -0.4 В, С*и*: -0.1 В.

Форма развертки: постоянно-токовая.

Потенциал начала развертки: -1.3 В.

Потенциал конца развертки: 0.1 В.

Скорость развертки: 80 мВ/с.

Метод расчета пиков: по высоте.

При необходимости определения только Cd и Pb набирают (если в каталоге нет) методику "Определение Cd и Pb" для выполнения измерений с параметрами, приведенными ниже и в таблице 10.

Диапазон измерения токов 20 или 25 мкА.

Время интегрирования: 20 мс.

Ячейка: трех-электродная (вспомогательный электрод - включен).

Повторов в серии: 5.

Таблица 10 - Параметры методики "Определение Cd и Pb"

Этап	Потенциал, В	Время выполнения этапа, с	Состояние исполнительных	
			УФ-лампа	Вибрация
Подготовка*	0	200	Вкл.	Вкл.
Очистка (ЭХО)	0.05;-1.2	15	Вкл.	Вкл.
Растворение	0.05	20	Выкл.	Вкл.
Накопление	-1.2	30	Вкл.	Вкл.
Успокоение	-0.9	5	Выкл.	Выкл.

*) Этап «Подготовка» выполняется только перед регистрацией серии вольтамперограмм.

Потенциалы пиков элементов: Cd: -0.6 В, Pb: -0.4 В.

Форма развертки: постоянно-токовая.

Потенциал начала развертки: -0.9 В.

Потенциал конца развертки: -0.2 В.

Скорость развертки: 80 мВ/с.

Метод расчета пиков: по высоте.

Перед анализом каждой пробы проводят отмывку стаканчиков и электродов.

Подготовленные ртутно-пленочные и хлорсеребряные электроды, стаканчики с 10-12 см^3 бидистиллированной воды устанавливают в анализатор.

При определении Zn, Cd, Pb, C*u* загружают методику "Определение ТМ в продуктах. При определении только Cd и Pb загружают методику "Определение Cd и Pb" .

Устанавливают время накопления 0 и проводят регистрацию пяти вольтамперограмм. Внешний вид вольтамперограмм не несет никакой полезной информации, поэтому обрабатывать их не надо.

После окончания отмывки содержимое стаканчиков выливают.

Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту

При определении Zn, Cd, Pb, Cu загружают методику *"Определение ТМ в продуктах"*. В стаканчики вносят 10-12 см^3 бидистиллированной воды и добавляют 0.2 см^3 концентрированной муравьиной кислоты.

При определении только Cd и Pb загружают методику *"Определение Cd и Pb"* . В стаканчики вносят 10-12 см^3 бидистиллированной воды и добавляют 0,5 см^3 концентрированной муравьиной кислоты.

Стаканчики с полученным фоновым раствором и электроды устанавливают в анализатор и начинают регистрацию вольтамперограмм фона. Регистрируют две-три воспроизводимые вольтамперограммы. Стаканчики, фоновый раствор и электроды считаются чистыми, если на вольтамперограммах отсутствуют пики тяжелых металлов.

Если на вольтамперограммах присутствуют пики тяжелых металлов, то при расчете концентраций необходимо включить «Учет фона».

Проверка работы электродов методом «введено-найдено»

Проверку электродов проводят:

а) если электроды не использовали больше недели;

б) при расхождении результатов параллельных определений свыше допускаемого;

в) если при определении цинка на вольтамперограммах пробы отсутствует пик цинка.

В кварцевые стаканчики с проверенным на чистоту фоновым раствором по п.7.8 добавляют по0.04см^3 аттестованной смеси Zn, Cd, Pb, Cu концентрации 1 мг/дм^3 (при определении только Cd и Pb добавляют по 0.04 см^3 аттестованной смеси Cd и Pb концентрации 1 мг/дм^3).

Изменяют время подготовки на 30 секунд.

Примечание: Облучение раствора в течение 100-200 секунд для дезактивации растворенного кислорода проводят только один раз. При последующих регистрациях в этом же растворе, если после облучения раствора прошло не более пяти минут, и если в облучаемый раствор не вносятся компоненты, мешающие определению, уменьшают время подготовки до 30 секунд.

Устанавливают параметры пробы:

Объем аликвоты [мл]: 1.0

Объем минерализата [мл]: 1.0

Масса навески по каналам [г]: 1.0

Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы.

После регистрации исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае регистрацию повторяют.

Обрабатывают полученные вольтамперограммы.

Для каждого элемента устанавливают параметры добавки аттестованной смеси: концентрация С [мг/л] — 1; объем V [мл] — 0.04.

Вносят в каждую ячейку по 0.04 см^3 аттестованной смеси Zn, Cd, Pb, Cu концентрации 1 мг/дм^3 (при определении только Cd и Pb добавляют по 0.04 см^3 аттестованной смеси Cd и Pb концентрации 1 мг/дм^3) и запускают регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

Получают 2-3 воспроизводимые вольтамперограммы. Обрабатывают их.

Выполняют команду «Расчет». При наличии на вольтамперограммах фона пиков тяжелых металлов включают «Учет фона». Если полученные значения концентрации каждого элемента входят в интервал 0.030-0.050 мг/дм^3, то РПЭ готов для работы. Если расхождение между полученной концентрацией и введенной превышает 25 % (например, 0.022 мг/дм^3 —полученная, 0.040 мг/дм^3 — введенная), проверку РПЭ повторяют с новым фоновым раствором.

Выполнение измерений при определении массовых концентраций Cd и Pb

Перед выполнением измерений обязательно проводят отмывку электрохимических ячеек. В качестве рабочих электродов используют ртутно-пленочные электроды или серебряные электроды модифицированные.

Загружают методику «Определение Cd и Pb» .

В стаканчики вносят 10-12 $см^3$ бидистиллированной воды и добавляют 0.5 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным фоновым раствором и электроды устанавливают в анализатор и регистрируют две-три воспроизводимые вольтамперограммы. Проводят обработку вольтамперограмм.

При анализе пищевых продуктов, продовольственного сырья, БАДов, кормов и продуктов их переработки:

В каждый стаканчик вносят аликвоту пробы, подготовленной, объемом 0.1-1.0 $см^3$. Объем аликвоты зависит от концентрации определяемых элементов, первую аликвоту делают минимальную.

Устанавливают время подготовки 30 секунд, значения параметров пробы: объем аликвоты — объем пробы, добавленный в каждый стаканчик (0.1-1.0 $см^3$); объем минерализата — 10 $см^3$ и масса навески — масса пробы, взятая для сжигания (0.1-1.5 г).

Выполнение измерений при определении массовых концентраций Zn, Cd, Pb, Cu

Перед выполнением измерений загружают методику «Определение ТМ в продуктах» и обязательно проводят отмывку электрохимических ячеек . В качестве рабочих электродов используют ртутно-пленочные электроды.

При анализе продуктов чаще содержание Zn или Zn и Cu намного больше содержания Cd и Pb. Поэтому общий принцип анализа таков: сначала оценивают элементы с меньшим содержанием, а затем — с большим, изменив время накопления, а в некоторых случаях и потенциал накопления.

Одновременное определение Zn, Cd, Pb, Cu

проводят при соразмерных концентрациях элементов.

В стаканчики вносят 10-12 $см^3$ бидистиллированной воды и добавляют 0.2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики с полученным фоновым раствором и электроды устанавливают в анализатор и регистрируют две-три воспроизводимые вольтамперограммы. Проводят обработку вольтамперограмм.

При анализе пищевых продуктов, продовольственного сырья, БАДов, кормов и продуктов их переработки:

В каждый стаканчик вносят аликвоту пробы, подготовленной по п.7.5, объемом 0.1-1.0 $см^3$. Объем аликвоты зависит от концентрации определяемых элементов, первую аликвоту делают минимальную.

Устанавливают время подготовки 30 секунд, значения параметров пробы: объем аликвоты — объем пробы, добавленный в каждый стаканчик (0.1-1.0 $см^3$); объем минерализата — 1 $см^3$ и масса навески — масса пробы, взятая для сжигания (0.1-1.5 г).

Раздельное определение Cd, Pb, Cu и Zn

проводят, если на вольтамперограммах, полученных после выполнения операций, высота пика Zn в пробе превышает высоты остальных элементов в 8-10 раз и составляет 1.5-2 мкА или пик Zn зашкаливает.

В первую очередь определяют массовые концентрации Cd, Pb, Cu. Для этого изменяют потенциал накопления на (-1.2) В; потенциал успокоения и начала развертки на (-0.9) В Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы и пробы с добавками аттестованных смесей Cd, Pb, Cu, при этом получают

значения концентраций кадмия, свинца и меди в исходной пробе.

Для определения Zn в той же пробе устанавливают потенциал накопления: (-1.5) В; потенциал успокоения и начала развертки: (-1.3) В; время накопления: 2-10 секунд.

Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы и пробы с добавкой аттестованной смеси цинка , при этом получают значения концентрации Zn в исходной пробе.

Определение Cd и Pb; **Cu; Zn**

проводят, если на вольтамперограммах, полученных после выполнения операций, высоты пиков Zn и Cu превышают высоты Cd и Pb в 8-10 раз и составляют 1.5-2 мкА или пики Zn и (или) Cu зашкаливают.

Сначала определяют содержание Cd и Pb. Изменяют потенциал накопления на (-1.2) В; потенциал успокоения и начала развертки на (-0.9) В. Проводят регистрацию и обработку вольтамперограмм пробы и пробы с добавками аттестованных смесей Cd и Pb получая значения концентраций Cd и Pb в анализируемой пробе (обрабатывают только пики Cd и Pb).

Затем уменьшают время накопления до 2-10 секунд и проводят регистрацию пика Cu в пробе и в пробе с добавкой аттестованной смеси меди, получая в результате значения концентрации Cu.

В последнюю очередь определяют концентрацию Zn в той же пробе.

После проведения анализа стаканчики и электроды промывают бидистиллированной водой.

Обработка результатов измерений

Обработку результатов измерений выполняют нижеописанным способом.

Массовая концентрация каждого элемента в анализируемой пробе вычисляется автоматически по формуле:

$$Xi = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д \cdot V_{мин}}{(I_2 - I_1) \cdot m \cdot V_{ал}}$$

где:

Xi — содержание данного элемента в анализируемой пробе, мг/кг;

$C_д$ — концентрация аттестованной смеси элемента, из которой делается добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

$V_д$ — объем добавки аттестованной смеси элемента, см^3;

I_1 — величина пика элемента в анализируемой пробе, мкА;

$V_{МИН}$ — объем минерализата, полученного растворением золы в известном объеме растворителя, см^3;

$V_{ал}$, — объем аликвоты, взятой для анализа из минерализата, см^3;

I_2— величина пика элемента в пробе с добавкой, мкА;

m — масса пробы, взятой для анализа, г.

При включенном параметре "Учет фона" при расчете концентраций, из высот пиков элементов в пробе и в пробе с добавкой вычитаются величины высот пиков элементов в фоне.

4.1.3. Кулонометрия

Кулонометрия основана на измерении количества электричества, затраченного на электропревращение определяемого вещества (прямая кулонометрия) или на получение титранта, реагирующего с определяемым веществом (косвенная кулонометрия).

В основе кулонометрических методов анализа лежат законы электролиза Фарадея.

Законы Фарадея формулируются следующим образом:

1. *Количество электропревращенного (восстановленного или окисленного) в процессе электролиза вещества прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.*

2. *Массы различных веществ, выделенных или растворенных при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны их электрохимическим эквивалентам.*

Электрохимический эквивалент – это масса вещества, выделившегося на электроде (или растворившегося с электрода) в процессе электролиза при пропускании единицы количества электричества, т.е. 1Кл.

Суть законов Фарадея заключается в том, что для выделения одного моль-экв любого вещества в процессе электролиза необходимо затратить одно и то же количество электричества, называемое *числом Фарадея (F).*

$$m = \frac{QM}{n\,F}$$

Единицами количества электричества служат *кулон* (Кл) и Фарадей *(F).* Кулон – это количество электричества, переносимое за 1 сек при постоянном токе в 1А, т.е. 1Кл = 1А·сек.

1 Фарадей – это количество электричества, вызывающее электрохимическое превращение 1 моль- эквивалента вещества, F = 96 500 Кл

Если электролиз проводят при постоянной силе тока, то количество электричества (Q) за время электролиза ($t_э$) при постоянном токе (I) равно:

$$Q = I \cdot t_э$$

Электролиз в кулонометрической ячейке можно проводить либо при постоянной силе тока (гальваностатическая кулонометрия), либо постоянном потенциале (потенциостатическая кулонометрия).

Косвенная кулонометрия (кулонометрическое титрование) применяется чаще, так как этот вариант пригоден для определения и электроактивных и электронеактивных веществ, способных количественно взаимодействовать с титрантом в кислотно-основных, окислительно-восстановительных реакциях или реакциях комплексообразования, а также в процессах осаждения.

Титрант для кулонометрического титрования получают на генераторном электроде в результате электрохимической реакции (электрогенерации титранта) с участием растворителя (например, в результате восстановления воды до OH^-), материала электрода (например, в результате окисления Ag до Ag(I)).

Для индикации конечной точки титрования пригодны как инструментальные методы (потенциометрия, амперометрия), так и визуальные способы, применяемые в титриметрии.

Основное преимущество кулонометрического титрования – отсутствие необходимости не только стандартизировать и хранить титрант, но и готовить его. С помощью одного и того же источника тока можно получать любые титранты, в том числе и неустойчивые (например, Fe (II)) и те, что в обычных условиях приготовить нельзя (например, Cl_2).

4.1.4 Кондуктометрия

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении удельной электропроводности анализируемого раствора. Электропроводностью называется способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля.

При определенной температуре электропроводность раствора приблизительно пропорциональна концентрации электролита.

Единицей электропроводности является проводимость проводника сопротивлением 1 Ом.

В системе СИ эта единица получила название сименс (См). Электропроводность раствора выражается в единицах или удельной (χ), или эквивалентной (λ) электрической проводимости. Удельная электрическая проводимость будет измеряться в См/см и представит собой электрическую проводимость столба жидкости длиной 1см и поперечным сечением 1 $см^2$.

Эквивалентной электропроводностью называют проводимость раствора, содержащего один моль - эквивалент вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см. Ее единицей измерения является $См \cdot см^2$/моль-экв.

Удельная и эквивалентная электрическая проводимость взаимосвязаны соотношением

$(\chi)=1 \cdot 10^{-3} \cdot C_{экв} \cdot \lambda$,

где $C_{экв}$ – молярная концентрация эквивалента, моль-экв/л.

В области сравнительно невысоких концентраций эквивалентная электрическая проводимость электролитов обычно растет с уменьшением концентрации раствора и повышением температуры.

С увеличением концентрации удельная электропроводность сильных электролитов сначала возрастает, а затем может понижаться, что приводит к появлению максимума удельной электропроводности.

С разбавлением эквивалентная электропроводность слабых электролитов растет вследствие увеличения степени диссоциации и принимает максимальное значение при бесконечном разбавлении (α = 1).

С повышением температуры электропроводность увеличивается, т.к. уменьшение вязкости раствора приводит к увеличению подвижности ионов. Увеличение степени диссоциации также может привести к повышению электропроводности. Повышение температуры на 1°С вызывает увеличение электропроводности раствора на 2 - 2,5%.

Методы прямой кондуктометрии основаны на том, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита. Прямая кондуктометрия позволяет решать многие практические задачи и осуществлять непрерывный контроль производства. Широко применяется определение концентрации солевых растворов с помощью специальных солемеров. Кондуктометрию используют для контроля процесса очистки воды и, в частности, для контроля дистиллированной воды, оценки загрязненности сточных вод, при определении общего содержания солей в минеральной и морской воде.

Определение электропроводности - один из методов контроля качества пищевых продуктов: молока, вин, напитков и др.

Прямая кондуктометрия применяется и для определения влажности органических растворителей, газов, твердых солей, текстильных материалов, бумаги, зерна и т.д.

Наряду с прямой кондуктометрией применяется также косвенная, при которой кроме электропроводности измеряют и другие величины (рефракцию, вязкость, плотность, pH, массу сухого остатка и т.д.). При этом возможно определение не только индивидуальных веществ, но и смесей.

В некоторых случаях определению электропроводности предшествует химическое взаимодействие. Именно так проводят кондуктометрическое определение различных газов: CO_2, CO, O_2, SO_2, H_2O и т.д. Например, при определении CO_2 измеряют электропроводность раствора щелочи после поглощения.

Для аналитических целей применяется также сочетание нескольких методов. Примером может послужить применение кондуктометрии при хроматографическом разделении.

Точку эквивалентности при кондуктометрическом титровании определяют по изменению электропроводности раствора. Электропроводность измеряют после добавления каждой порции титранта. Зависимость электропроводности раствора от количества добавленного титранта изображают графически. Полученный график называют кривой кондуктометрического титрования. Кондуктометрические кривые имеют излом, соответствующий точке эквивалентности.

Однако изменение электропроводности раствора при титровании не всегда носит линейный характер. Нелинейная зависимость наблюдается в случаях:

- когда реакция проходит не количественно;
- если в процессе титрования изменяется степень диссоциации или степень гидролиза веществ, участвующих в реакции.

Кондуктометрический метод дает возможность в определенных пределах использовать реакции, протекающие не количественно. Для этого необходимо, чтобы проводимость изменялась линейно, хотя бы на отдельных участках кондуктометрической кривой до и после точки эквивалентности.

В основу кондуктометрических определений могут быть положены разнообразные типы химических реакций: осаждения, комплексообразования и др.

Преимуществом метода кондуктометрического титрования является возможность дифференцированного определения веществ в многократных смесях водных растворов. Другим преимуществом метода служит возможность определений в окрашенных и мутных растворах, а также в присутствии окислителей

или восстановителей, ограничивающих, например, применение кислотных индикаторов.

Кондуктометрический метод позволяет проводить определение не только в сравнительно концентрированных растворах, но и в разбавленных до 10^{-4}М.

Метод имеет ограниченное применение в случаях, когда в растворах присутствует очень большое количество посторонних электролитов, так как при титровании наблюдается незначительное изменение электропроводности.

Точность определений может быть увеличена, если электролитическую ячейку поместить в термостат и измерение сопротивления раствора после добавления каждой порции титранта проводить после достижения постоянной температуры.

Прямое измерение электрической проводимости является наиболее эффективным методом контроля качества дистиллированной воды в лабораториях, технической воды в так называемых тонких химических или фармацевтических производствах, в технологии водоочистки и оценки загрязненности сточных вод, теплотехнике (питание котлов) и т.д.

Кондуктометрические методы характеризуются высокой экспрессностью, простотой и доступностью измерительных приборов, удобством работы и достаточной точностью. Ценной особенностью кондуктометрических методов является возможность проведения автоматического анализа.

??? Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Какие электрохимические методы анализа вы знаете?
2. В основе каких измерений лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона?
3. На что влияет изменение концентрации потенциалопределяющего иона в потенциометрическом методе?
4. Какая реакция протекает при определении концентрации ионов водорода методом потенциометрии?
5. По какому уравнению вычисляют электродный потенциал?
6. В чем сущность вольтамперометрического анализа? Особенности метода.
7. Как называется метод, основанный на зависимости силы тока, протекающего через электролитическую ячейку от внешнего напряжения?
8. В чем сущность кондуктометрического анализа?
9. Какие виды кондуктометрического титрования существуют?
10. Какую величину измеряют при кондуктометрическом методе анализа?
11. Какой закон является основой кулонометрического метода?
12. Какой метод основан на прямо пропорциональной зависимости между концентрацией и силой тока?
13. Условия проведения прямых и косвенных кулонометрических определений.
14. Применение электрохимических методов анализа.
15. Оценить возможность потенциометрического титрования органиче-

ских кислот слабыми основаниями.

16. Перечислить электроды сравнения и объяснить их устройство.
17. Указать единицы измерения кислотности молочных продуктов.
18. Как устанавливают величину стандартного потенциала?
19. Составить уравнение Нернста для платинового электрода.

4.2. Оптические (спектроскопические) методы анализа

Спектроскопические методы анализа основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Регистрируя испускание, поглощение или рассеяние электромагнитных волн анализируемой системой, получают совокупность сигналов, характеризующих ее качественный и количественный состав. Спектроскопические методы анализа позволяют получать и исследовать сигналы в различных областях спектра электромагнитных волн – от коротких рентгеновских до длинных радиоволн.

Оптические методы анализа подразделяются:

- фотометрические методы анализа;
- фотонефелометрический и фототурбидиметрический – основаны на исследовании свойств мутных растворов. В этих методах применяют одни и те же реакции; различие в том, что в нефелометрии измеряют интенсивность света, рассеянного твердыми частицами взвесей (суспензией), а в фототурбидиметрии – интенсивность света, прошедшего через суспензию;
- фотофлуориметрический – основан на измерении интенсивности флуоресценции, которая зависит от концентрации вещества.
- рефрактометрический – основан на зависимости показателя преломления n от концентрации двухкомпонентных растворов или смесей двух жидкостей;
- поляриметрический – метод анализа растворов оптически активных веществ, т.е. имеющих в своем составе хотя бы один асимметрический атом углерода и способных вращать плоскость поляризации луча света;
- пламенно-фотометрический – вариант эмиссионного спектрального анализа, основанный на измерении интенсивности светового излучения определенной длины волны, испускаемого атомами элементов в результате возбуждения в пламени горелки.

Фотометрические методы анализа

Все вещества поглощают электромагнитные излучения. Вещества, поглощающие излучение в видимой области спектра (длина волны 400-760 нм), характеризуются собственной окраской. Фотометрические методы анализа основаны на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через вещество или его раствор. В зависимости от длины волны, ширины полосы излучения и способа измерения интенсивности светового потока различают следующие фотометрические методы:

- *Колориметрия* основана на визуальном сравнении интенсивности окраски анализируемого раствора с интенсивностью окраски раствора того же вещества известной концентрации (стандартный раствор). Субъективность визуальных восприятий световых оттенков и интенсивности окраски является недостатком колориметрии.

Фотоэлектроколориметрия и спектрофотометрия – объективные методы анализа; для оценки интенсивности световых потоков применяются фотоэлементы.

- *Фотоэлектроколориметрия* основана на измерении поглощения анализируемым веществом интенсивности света не строго монохроматического излучения в видимой части спектра. Для монохроматизации света применяют *светофильтры*. Измерения выполняют при помощи более простых приборов – *фотоэлектроколориметров.*
- *Спектрофотометрия* основана на измерении поглощения анализируемым веществом света с определенной длиной волны, т.е. поглощение монохроматического излучения, как в видимой, так и в ультрафиолетовой и инфра красной областях спектра. Для монохроматизации света применяют *дифракционные решетки* и *призмы*. Измерения выполняют с помощью специальных приборов – *спектрофотометров.*

Количественно поглощение системой излучения описывается законами Бугера-Ламберта-Бера.

Количество электромагнитного излучения, поглощенного раствором, пропорционально концентрации поглощающих частиц и толщине слоя раствора.

$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon Ch}$, (1)

где I – интенсивность потока света, падающего на раствор,

I_0 – интенсивность потока света, падающего на раствор,

ε - коэффициент поглощения света – постоянная величина, зависящая от природы растворенного вещества (молярный коэффициент поглощения),

C – молярная концентрация окрашенного вещества в растворе,

h - толщина слоя светопоглощающего раствора.

Если прологарифмировать уравнение (1) и изменить знаки на обратные, то оно примет вид:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon Ch \qquad (2)$$

Эту величину называют оптической плотностью раствора (D).

Оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора.

Фотометрические методы анализа – наиболее простые методы абсорбционного анализа, основаны на измерении количества поглощенного света окрашенными растворами в видимой, УФ и ИК части спектра, что, в свою очередь, обуславливается различной концентрацией. С помощью этого метода изучают содержание большинства микроэлементов в различных объектах, так как он отличается высокой чувствительностью. При этом используют зависимость оптической плотности от концентрации раствора. Определяемый компонент переводят в окрашенное соединение и по интенсивности окраски раствора судят о количестве компонента. В одних случаях достаточно интенсивная окраска может возникать при растворении анализируемого вещества: $KMnO_4$, K_2CrO_4, и т.д. В других же, что бывает чаще, определяемый ион не имеет окраски, но при взаимодействии с другими ионами (реактивами) может образовывать окрашенное соединение. Чтобы определить количественное со-

держание элемента (железа, марганца, меди) в исследуемом растворе, сравнивают его окраску с окраской «стандартного» раствора, концентрация определяемого элемента в котором точно известна. В зависимости от окраски анализируемого раствора подбирают светофильтры согласно таблицы 11 .

Стандартный раствор готовят аналогично испытуемому раствору, то есть к нему добавляют те же реактивы, в том же количестве и в той же последовательности, что и к испытуемому раствору. Так как окраска растворов со временем может изменяться, то окрашивание испытуемого и стандартного раствора следует проводить одновременно, добавляя на единицу объема раствора одинаковое количество реактива, который вызывает окраску.

Таблица11 Характеристика окрашенных растворов и соответствующих светофильтров

Характеристика анализируемого вещества		Цвет светофильтра	Длина волны пропускаемого света, н
окраска раствора	Длина волны поглощаемого света, нм		
Зеленовато-желтая	400	Фиолетовый	400-430
Желтая	425	Сине-фиолетовый	420-450
Оранжевая	450	Синий	430-460
Красная	490	Зеленый	460-500
Пурпурная	510	Зеленый	490-530
Фиолетовая	530	Зеленовато-желтый	520-550
Синяя	590	Оранжевый	590
Сине-зеленая	640	Красный	600-650

4.2.1. Метод фотоэлектроколориметрии

ЛабРаб Лабораторная работа №18. Определение меди в растворе с помощью фотоэлектрического колориметра КФК – 2МП

Устройство и работа колориметра фотоэлектрического концентрационного КФК-2МП

Принцип действия колориметра основан на поочередном измерении светового потока I_0, прошедшего через растворитель или контрольный раствор, по отношению к которому производится измерение, и потока I, прошедшего через исследуемую среду. Световые потоки I_0 и I фотоприемниками преобразуются в электрические сигналы, которые обрабатываются микро-ЭВМ колориметра и представляются на цифровом табло в виде коэффициента пропускания, оптической плотности, концентрации, активности.

Измерение концентрации исследуемого раствора на колориметре (рис 10) возможно при соблюдении основного закона светопоглощения, т.е. при линейной зависимости оптической плотности D исследуемого раствора от концентрации С. Градуировочная характеристика составляется по набору растворов с известной концентрацией.

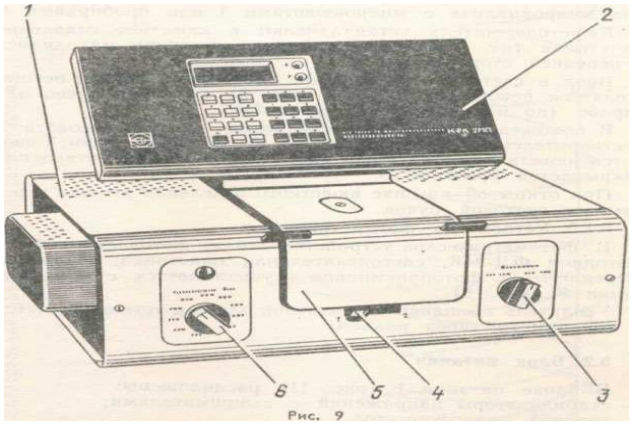


Рисунок 10 Общий вид фотоэлектроколориметра КФК-2МП

Правила обращения с прибором

1. Прибор включать в сеть только через стабилизатор напряжения 220 В.

2. Открыть крышку кюветного отделения и включить тумблер СЕТЬ, при этом должна загореться сигнальная лампа.

3. Нажать клавишу ПУСК – на цифровом табло появляется мигающая запятая и горит индикатор «Р». Если запятая не появилась – повторно нажать клавишу ПУСК.

4.Выдержать колориметр во включенном состоянии в течение 15 минут при открытой крышке кюветного отделения. Измерение и учет «нулевого отсчета» n_0 производится при помощи клавиши «Ш (0)» Перед измерением «нулевого отсчета» n_0 крышку кюветного отделения открыть. По истечении 5 с, нажать клавишу «Ш (0)». На цифровом табло справа от мигающей запятой высвечивается значение n_0, а слева – символ «0». Значение n_0 должно быть не менее 0,001 и не более 1,000.

5. В кюветное отделение установить кюветы с растворителем, по отношению к которому производится измерение, и исследуемым раствором.(Кювета с растворителем устанавливается в дальнее гнездо кюветодержателя, а кювета с исследуемым раствором в ближнее гнездо кюветодержателя). Ручкой 6 установить необходимый светофильтр, ручкой 9 – нужный фотоприемник.

6. Ручку 4 установить в положение «1» (в световой пучок вводится кювета с растворителем).

7. Закрыть крышку кюветного отделения, нажать клавишу «К (1)». На цифровом табло слева от мигающей запятой загорается символ «1».

8. Затем ручку 4 установить в положение «2» (в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором).

9. Нажать клавишу «Д (5)». На цифровом табло слева от мигающей запятой появляется символ «5». Означающий, что произошло измерение оптической плотности. Отсчет на цифровом табло справа от мигающей запятой соответствует оптической плотности исследуемого раствора.

10. Операции по пп.5-9 провести 3-5 раз. Оптическую плотность определить как среднее арифметическое из полученных значений.

Для определения концентрации меди в исследуемом растворе необходимо построение градуировочного графика для данного вещества. Для этого готовят ряд растворов данного вещества с известными концентрациями, охватывающими область возможных изменений концентраций этого вещества в исследуемом растворе. Измеряют оптические плотности всех растворов и строят градуировочный график, откладывая по горизонтальной оси известные концентрации, а по вертикальной – соответствующие им значения оптической плотности.

Раствор сульфата двухвалентной меди окрашен в слабо голубой цвет, интенсивность которого недостаточна для колориметрического определения. При взаимодействии иона Cu^{2+} с аммиаком образуется комплексный ион $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$ интенсивно синего цвета.

Приготовление растворителя для построения градуировочной кривой: 10 мл разбавленного (1:3) NH_4OH переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют одну каплю концентрированной серной кислоты (ρ=1, 84г/см^3) и доводят дистиллированной водой до метки.

Приготовление стандартного раствора соли меди: Исходным веществом для приготовления серий стандартных растворов служит перекристаллизованный сульфат меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. 3, 927г химически чистого сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ переносят в мерную колбу емкостью 1000 мл, растворяют, приливают 5 мл концентрированной серной кислоты (ρ=1,84г/см^3) и доводят водой до метки. В 1мл этого раствора содержится 1 мг иона Cu^{2+}.

Оптическую плотность растворов измеряют на фотоэлектрическом колориметре, согласно описанию.

Ход определения.

Построение градуировочного графика (градуировочной кривой): в шесть мерных колб емкостью по 50 мл отмеряют пипетками соответственно 25, 20, 15, 10, 5 и 3мл стандартного раствора меди. В каждую колбу прибавляют по 10 мл разбавленного (1:3) аммиака NH_4OH и доводят объемы жидкостей в колбах дистиллированной водой до метки.

Измерение оптической плотности D начинают с раствора, имеющего наибольшую концентрацию меди. Для этого раствор из колбы наливают в кювету с рабочей длиной 1 см, закрывают кювету крышкой и измеряют оптическую плотность раствора (как описано выше) при красном светофильтре.

Измерив оптическую плотность D всех растворов, строят градуировочную кривую. При этом по горизонтальной оси отмечают известные концентрации ионов Cu^{2+} (т.е. 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1; 0,06 мг меди в 1 мл), а по вертикальной – соответствующие им оптические плотности раствора.

Ход определения меди в исследуемом растворе. В мерную колбу емкостью 50 мл берут для анализа немного испытуемого раствора, который может содержать от 0,01 до 0,5 мг Cu^{2+}. Прибавляют в колбу 1 каплю концентрированной серной кислоты (ρ=1,84г/см^3), приливают 10 мл разбавленного (1:3) аммиака NH_4OH и доводят объем жидкости в колбе дистиллированной водой до метки.

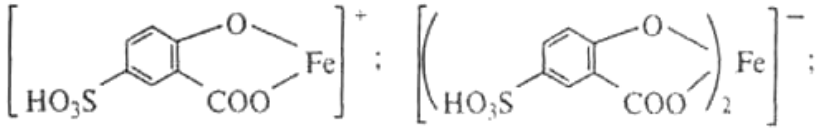
Раствор тщательно перемешивают, наполняют им кювету с рабочей длиной 1 см, закрывают крышкой и измеряют оптическую плотность раствора при тех же условиях, при каких была получена градуировочная кривая.

Зная величину оптической плотности, находят по градуировочной кривой концентрацию иона Cu^{2+} в миллиграммах на 1 мл раствора, умножив ее на объем всего анализируемого раствора (50мл), вычисляют общее количество меди.

4.2.2. Метод спектрофотометрии

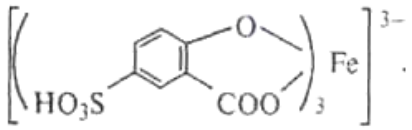
LabRab Лабораторная работа №19. Определение железа (III) в питьевой воде

Определение основано на образовании интенсивно окрашенного соединения при взаимодействии Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой. В зависимости от pH раствора образуются продукты,



pH (1,8 ÷ 2,5)
красно-фиолетовая
окраска

pH (4 ÷ 8)
красная окраска



pH (8 ÷ 11)
желтая окраска

Необходимые реактивы, посуда и оборудование

1. Сульфосалициловая кислота, раствор с концентрацией 10% (мас).
2. Стандартный раствор железоаммонийных квасцов $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$: в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ растворяют в дистиллированной воде (0,8636 ± 0,0002) г квасцов, подкисляют серной кислотой до pH 2 (контроль по универсальной индикаторной бумаге), доводят водой до метки, перемешивают; 1 $см^3$ приготовленного раствора содержит 0,1 мг Fe^{3+}.
3. Серная кислота, 0,5 моль/$дм^3$ раствор.
4. Аммиак, раствор с концентрацией 10 % (мас).
5. Мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ —7 шт., 1000 $см^3$ —1 шт.
6. Градуированные пипетки вместимостью 1, 5 и 10 $см^3$ —по 1 шт.
7. Пипетка Мора вместимостью 25 $см^3$.
8. Универсальная индикаторная бумага.
9. Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр, кюветы с толщиной светопоглощающего слоя 1 см.
10. Аналитические весы.

Ход определения

Для построения градуировочного графика в 6 мерных колб градуированной пипеткой помещают последовательно 0; 2; 4; 6; 8 и 10 $см^3$ стандартного раствора железоаммонийных квасцов. В каждую колбу добавляют по 3,0 $см^3$ раствора сульфосалициловой кислоты и 1,0 $см^3$ серной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. Получают серию окрашенных в красно-фиолетовый цвет растворов, содержащих в 50 $см^3$ соответственно 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и l,0MrFe^{3+}.

Оптическую плотность растворов измеряют на спектрофотометре при длине волны 510 нм или на фотоэлектроколориметре при светофильтре № 5; контроль — раствор, содержащий все указанные реактивы, кроме Fe^{3+}.

По полученным данным строят градуировочный график в координатах: содержание Fe^{3+}, мг/50 $см^3$ — оптическая плотность раствора.

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают 25 $см^3$ анализируемой питьевой воды, добавляют 3,0 $см^3$ раствора сульфосалициловой кислоты и 1,0 $см^3$ серной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученного раствора в приведенных выше условиях, по градуировочному графику находят содержание Fe^{3+} в 50 $см^3$ раствора, т. е. в 25 $см^3$ анализируемой питьевой воды.

Содержание Fe^{3+} (Q, мг/$дм^3$) рассчитывают по формуле

$$Q = \frac{q \bullet 1000}{25}$$

где q — масса Fe^{3+} в 25 $см^3$ анализируемой питьевой воды, мг.

Методика применима для определения Fe^{3+} в присутствии Cu^{2+}. Аналогично определяют Fe^3 в аммонийной среде, при этом вместо серной кислоты добавляют раствор аммиака. Оптическую плотность окрашенных в желтый цвет растворов измеряют на спектрофотометре при длине волны 425 нм или на фотоэлектроколориметре при светофильтре № 3.

??? Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. В чем сущность колориметрии? Каковы ее преимущества и область применения?
2. Сколько химически чистого сульфата меди $CuSO_4$ * $5H_2O$ нужно взять для приготовления 1000мл стандартного раствора, содержащего 1мг Cu^{2+} в 1мл?

   Ответ: 3,9270г
3. Охарактеризуйте визуальные колориметрические методы.
4. На чем основана фотоколориметрия? В чем состоит отличие ее от визуальной колориметрии?
5. Что понимают в колориметрии под стандартными растворами?
6. Из 2,00г вещества с неизвестным содержанием Fe_2O_3 приготовили 100мл раствора, окрашенного в красный цвет ионами $[Fe(SCN)]^{2+}$. При колориметрировании по методу стандартных серий окраска совпала с окраской

раствора, содержащего 0,1г Fe_2O_3 в 1мл. Вычислить процентное содержание Fe_2O_3 в веществе.

Ответ: 0,5%

7.На чем основаны фотометрические методы анализа?

8.Какое устройство имеется в колориметрии для монохроматизации света?

9.Какое устройство отличает спектрофотометр от фотоэлектроколориметра?

10. Какую зависимость устанавливает закон Бугера-Ламберта-Бера?

4.3. Хроматографические методы анализа

Одним из физико-химических методов количественного анализа является хроматография. Хроматография является методом разделения сложных смесей, состоящих из близких по свойствам веществ, на составные компоненты, которые сохраняются без изменений первоначальных свойств. Хроматографические методы основаны на распределении компонентов между двумя фазами: подвижной и неподвижной. Неподвижной (стационарной) фазой служит твердое пористое вещество или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество (сорбент). Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу, иногда под давлением. В основе метода - сорбционные процессы, происходящие при прохождении растворов веществ через колонку со слоем сорбента. Таким образом, в основе хроматографического разделения лежит различие в сорбционной активности компонентов смеси по отношению к данному сорбенту. Под сорбцией понимают поглощение газов, паров или растворенных веществ жидкими или твердыми сорбентами. Различают 4 вида сорбции:

- *абсорбция* - поглощение газов, паров всем объемом или жидкой фазой;

-*адсорбция* - поглощение вещества поверхностью твердого или жидкого сорбента;

-*хемосорбция* - поглощение веществ жидким или твердым сорбентом с образованием химических соединений;

-*капиллярная конденсация* - образование жидкой фазы в порах и капиллярах твердого сорбента при поглощении паров веществ.

Хроматографические методы разделяются на группы в зависимости от типа сорбционного процесса:

- жидкостная хроматография – метод разделения и анализа сложных смесей, в котором подвижной фазой является жидкость;
- газовая хроматография – метод разделения и определения летучих соединений. Компоненты анализируемой смеси распределяются между неподвижной фазой (твердое вещество или жидкость) и газом-носителем – подвижной фазой;
- гель-хроматография – метод разделения веществ, основанный на различии размеров их молекул. Метод также известен под названиями гель-проникающая, эксклюзионная или молекулярно-ситовая хроматография. В качестве неподвижной фазы применяют гели, имеющие определенный размер пор; подвижная фаза – водные или органические элюенты;
- ионообменная хроматография основана на динамическом стехиометрическом обмене ионами между анализируемым раствором и ионитом;

- хроматография в тонком слое – разделение компонентов происходит при перемещении подвижной фазы через нанесенный на подложку (пластинку) тонкий слой сорбента. Продвижение элюента (подвижная фаза) через сорбент (неподвижная фаза) обеспечивается капиллярными силами;
- хроматография на бумаге – в качестве носителя (сорбента) применяется специально подготовленная бумага. Неподвижная фаза - не только волокна целлюлозы, но и жидкость, адсорбированная на их поверхности. В зависимости от условий хроматографирования различают *адсорбционную* и р*аспределительную* хроматографию на бумаге. В методе адсорбционной хроматографии разделение компонентов осуществляется непосредственно на поверхности бумаги, в методе распределительной хроматографии – с помощью неподвижной фазы, удерживающейся в порах бумаги. Подвижная фаза (растворитель) перемещается вдоль листа бумаги под действием капиллярных сил. В методе нисходящей бумажной хроматографии на скорость продвижения фронта растворителя влияют гравитационные силы. Растворители – водные, органические или их смеси с небольшими добавками некоторых других соединений (кислот, солей, оснований), улучшающих разделение смесей.

Бумажная и тонкослойная хроматография

Она используется для количественного анализа смесей. Для этого на стартовую линию наносят в виде пятна или полосы точный объем раствора, пробы известной концентрации. Затем хроматографируют и количественно определяют вещества в полученных пятнах или полосах. Используют несколько способов определения компонентов пробы:

-по площади зон на хроматограмме;

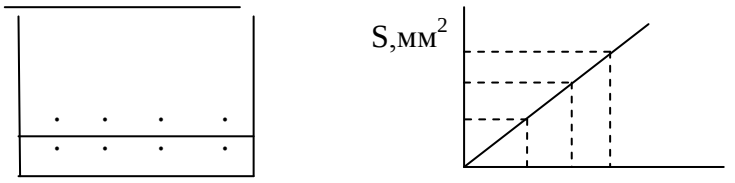
-по измерению физико-химических свойств зон на хроматограмме;

-экстрагированием зоны соответствующим растворителем и анализом экстракта.

Определение по площади зон основано на явлении насыщения слоя адсорбента или бумаги веществом. Вещество распределяется на хроматограмме (рис 11) на площади, пропорциональной его массе. Зависимость между массой вещества q и площадью S на хроматограммах является логарифмической:

$S = a \lg q + b$, a и b - коэффициенты.

Эта зависимость линейна для количеств вещества от 1 до 80-100 мкг. Кроме S используют измерение ширины b и длины I пятна, произведение которых пропорционально 1og количества вещества в пятне.



Хроматограмма Калибровочный график lg q

Рис 11. Калибровочный график в бумажной хроматографии

Во избежание ошибок применяют стандартные растворы, их наносят на хроматограмму, стремясь получить серию пятен с различным содержанием

стандарта. На эту же хроматограмму наносят определенный объем пробы. Хроматографируют, подсушивают, обрабатывают раствором реактива, подсушивают, измеряют площадь зон планиметром или с помощью миллиметровой бумаги. Строят калибровочный график зависимости S зон от массы стандарта и по графику определяют массу компонента в растворе пробы. Ошибка метода 5-10 %.

Более точен денситометрический метод. В нем проводят измерение оптического поглощения проявленной хроматограммы сканирующим лучом на десинтометре. На нем получают пики, S которых пропорциональна содержанию вещества в пятне. Построив с помощью стандартов калибровочный график, измеряют S пика компонента и по графику определяют его массу в пробе.

При применении способа экстрагирования компонентов на хроматограмму наносят стандартный раствор и раствор пробы. Производят обработку хроматограммы, детектируя зону стандарта, вырезают часть хроматограммы с зоной компонента пробы и экстрагируют его растворителем. Полученный раствор анализируют инструментальным методом, имеющим высокую чувствительность.

Бумажная и тонкослойная количественная хроматография обладает высокой чувствительностью. Этим методом можно определить 10-20 мкг вещества с точностью 5-7%.

LabRab Лабораторная работа №20. Разделение и обнаружение катионов методом радиальной хроматографии

Радиальная хроматография – разновидность одномерной бумажной хроматографии. Особенностью её является горизонтальное продвижение фронта растворителя. Растворитель подводится к центру бумажного диска, куда нанесена капля анализируемого раствора. В зависимости от способа подведения растворителя различают хроматограммы с «хвостиком» и с «фитильком».

Преимущества радиальной хроматографии:

- можно обнаружить группу ионов на одной хроматограмме;
- для обнаружения каждого иона можно использовать несколько реагентов;
- необязательно знать Rf (скорость продвижения вещества по бумаге).

Метод используют для разделения смеси катионов Co(II) Ni(II) Cd(II) Cu(II) Hg(II).

Ниже приведены величины Rf катионов для системы растворителей HCl-ацетон (12,5 об% 2М HCl и 87,5% ацетона).

Катион	Ni(II)	Co(II)	Cu(II)	Cd(II)	Hg(II)
Rf	0,20	0,25,	0,70	0,86	1,00

Радиальную хроматограмму получают в камере, состоящей из двух крышек (или двух оснований) чашек Петри равного диаметра, между которыми помещают бумажный диск большего диаметра. В нижнюю часть камеры наливают смесь (7:1) ацетона и 2М HCl.

При хроматографии с «хвостиком» вырезают по радиусу бумажного диска полоску шириной 2-3мм, загибают её перпендикулярно диску и опускают в растворитель.

Для получения хроматограмм с «фитильком» пришивают одним-двумя стежками к центру диска бумажный жгутик из полоски бумаги шириной 4-5 мм.

Ход работы

1. Нанесение образца на бумажный диск.

В центр бумажного диска с «хвостиком» или «фитильком» наносят каплю анализируемого раствора и подсушивают получившееся пятно над песочной баней. Если концентрация ионов мала в растворе, то на высушенное пятно наносят ещё одну каплю анализируемого раствора и снова подсушивают.

2. Получение хроматограммы.

Помещают диск в камеру, опустив «хвостик» или «фитилёк» в растворитель.

Время хроматографирования при подведении растворителя через «хвостик» - 2часа, с «фитильком» – 30 минут. Высушивают бумажный диск над песочной баней. Разделяемые ионы располагаются вокруг центра диска кольцами разного диаметра.

3. Обнаружение катионов.

Для обнаружения катионов используют следующие реагенты: KSCN, $K_4[Fe(CN)_6]$, Na_2S, бензидин, диметилглиоксим, дифенилкарбазид. При проявлении хроматограммы проводят капилляром с соответствующим реагентом из центра диска по радиусу. Можно разрезать диск на секторы и обработать каждый сектор одним реагентом.

А. При обработке раствором Na_2S ион Cd (II) проявляется в виде узкой чёрной, а не жёлтой полоски, вследствие соосаждения примесей сульфидов других катионов. В отсутствии иона Cd (II) полоска не проявляется.

При обработке раствором K_4 $[Fe(CN)_6]$ – о присутствии иона Cd (II) свидетельствует голубая полоска.

При обработке раствором KSCN о присутствии иона Cd (II) свидетельствует оранжевая полоска.

Б. Ион Hg (II) проявляется при обработке дифенилкарбазидом на фронте в виде слабой узкой фиолетовой полоски.

В. Ион Cu (II) обнаруживают по размытой красно-бурой полосе, которая проявляется при обработке раствором $K_4[Fe(CN)_6]$, или при обработке Na_2S – появление чёрной полоски сульфида меди.

4. Оформление работы.

В рабочем журнале следует записать условия хроматографирования: растворитель, способ подведения растворителя, время хроматографирования, проявители. После проявления нужно измерить величины Rf и записать их в журнале, а хроматограмму наклеить. Следует помнить, что окраска зон, полученных при помощи летучих реагентов (NH_3, ацетон), со временем исчезает. Поэтому рекомендуется такие зоны раскрасить цветными карандашами.

??? Контрольные вопросы для самостоятельной работы

1. Кто разработал метод хроматографического анализа?
2. Какие виды хроматографического анализа вы знаете?
3. В чем сущность бумажной хроматографии?
4. На чем основана газовая хроматография?
5. На чем основана ионообменная хроматография?
6. На чем основана распределительная хроматография?
7. На чем основана газожидкостная хроматография?
8. На чем основана осадочная хроматография?
9. На чем основана адсорбционная хроматография?
10. Какие виды сорбции вы знаете?
11. Что такое ионообменники?
12. Применение хроматографических методов анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все существующие методы аналитической химии можно разделить на методы пробоотбора, разложения проб, разделения компонентов, идентификации и определения. Наибольшее значение имеют методы определения. Все методы основаны на зависимости между составом вещества и его свойствами. Измеряя свойства (электрическую проводимость и др.), судят о количестве компонента.

Методы классифицируются по характеру измеряемого свойства или по способу регистрации соответствующего сигнала. Сегодня наиболее распространенными являются физико-химические методы анализа.

Основные требования к методам аналитической химии: правильность, воспроизводимость, низкий предел обнаружения компонентов, избирательность, экспрессность, простота и возможность автоматизации. Этим требованиям в полной мере соответствуют инструментальные методы анализа.

Проблема аналитического контроля содержания различных элементов в сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах крайне актуальна.

В учебном пособии мы кратко представили современные аналитические методы определения различных элементов, лабораторные работы, задачи, вопросы для самостоятельной подготовки студентов.

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

А

АБСОРБЕНТ - жидкая фаза, поглощающая абсорбат в процессе абсорбции.

АБСОРБЦИЯ – явление и процесс массообмена, заключающийся в объемном поглощении компонентов газовой фазы абсорбентом.

АДСОРБАТ – химическое соединение или смесь веществ, находящихся в адсорбированном состоянии на поверхности или в объеме пор адсорбента.

АДСОРБЕНТ – конденсированная фаза, на поверхности которой происходит адсорбция.

АДСОРБЦИЯ – поглощение вещества поверхностью твердого или жидкого сорбента.

АЛЕКВОТА – точно измеренная кратная часть образца раствора, взятая для анализа.

АЛКАЛИМЕТРИЯ – титриметрический метод количественного анализа, основанный на измерении количества щелочи, израсходованной на реакцию нейтрализации с анализируемой пробой.

АМИНОКОМПЛЕКСЫ – комплексные соединения металлов, содержащие в качестве лигандов молекулы аммиака.

АНАЛИЗ – исследование, а также его метод и процесс, имеющие целью установление одной или нескольких характеристик (состава, состояния, структуры) вещества в целом или отдельных его ингредиентов.

Атомно-абсорбционный А. – спектральный анализ, при котором через атомный пар пробы пропускают видимые или ультрафиолетовые излучения и регистрируют его интенсивность в тех участках спектра, где лежат линии поглощения определяемых элементов.

Вольтамперометрический А. – метод качественного и количественного анализа, основанный на определении зависимости между силой тока и напряжением поляризации при электролизе раствора изучаемого вещества.

Газоволюметрический А. – газовый анализ, при котором определяется объем газа, выделившегося при взаимодействии навески определяемого вещества со специальным реактивом.

Дисперсионный А. – совокупность методов определения размеров и распределения по размерам частиц или пор в дисперсных системах.

Дробный А. – качественный анализ, основанный на применении дробных реакций.

Иодометрический А. – титриметрический анализ, использующий в качестве тетранта раствор йода в водном растворе иодида калия, или используемый для определения содержания йода в растворе.

Качественный А. – анализ, целью которого является установление наличия в пробе тех или иных химических элементов, атомных группировок или структур.

Количественный А. – анализ, целью которого является установление количества в пробе тех или иных химических элементов, атомных группировок или структур.

Кондуктометрический А. – метод количественного анализа, основанный на измерении электропроводности растворов.

Нефелометрический А. – количественный анализ, основанный на измерении интенсивности света, рассеянного взвесью определяемого вещества.

Объемный А. – количественный анализ, при котором измеряется объем раствора реагента, требующийся для реакции с данной пробой.

Потенциометрический А. – количественный анализ, основанный на определении зависимости между электродным потенциалом и активностью компонентов, участвующих в электрохимической реакции.

Систематический А. – качественный анализ, при котором соблюдается определенный порядок разделения и последующего определения искомых ионов.

Термический А. – анализ, производимый в условиях программированного изменения температуры.

Термогравиметрический А. – анализ, основанный на одновременном измерении температуры и массы образца при его нагревании.

Титриметрический А. – совокупность методов количественного анализа, при которых содержание определяемого компонента рассчитывают по измеряемому количеству титранта, затраченного на взаимодействие с этим компонентом.

Физико - химический А. – совокупность методов анализа, при которых исследуются зависимости свойств равновесной системы от параметров состояния.

Фотометрический А. – оптический метод анализа, основанный на измерении величины пропускания, поглощения или рассеяния инфракрасного или ультрафиолетового излучения, а также видимого света различными веществами.

Хроматографический А. – анализ, основанный на различии в равновесном или кинетическом распределении компонентов смеси между элюентом и сорбентом.

АНИОН – отрицательно заряженный ион.

АНИОНИТ – ионит, обменивающийся с раствором анионами.

АНОД – электрод, с которого электроны поступают во внешнюю цепь за счет протекающих на нем процессов окисления.

АЦИДИМЕТРИЯ – титриметрический метод количественного анализа, основанный на измерении количества кислоты, израсходованной на реакцию нейтрализации с анализируемой пробой.

Б

БЮРЕТКА – устройство для титрования; обычно градуированная стеклянная трубка с краником или зажимом.

В

ВЗВЕСИ – суспензии, в которых седиментация идет очень медленно из-за малой разницы в плотностях дисперсной фазы и дисперсионной среды.

ВОЛЬТАМПЕРОГРАММА - кривая зависимости тока электрохимической ячейки от потенциала индикаторного электрода.

ВОССТАНОВИТЕЛЬ – реагент, отдающий электроны в ходе окислительно-восстановительной реакции и повышающий за счет этого свою степень окисления.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ – процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом, приводящих к понижению степени окисления.

Г

ГИДРОКАРБОНАТЫ – кислые соли угольной кислоты.

ГИДРОСУЛЬФАТЫ – кислые соли серной кислоты.

ГОМОГЕНИЗАЦИЯ – совокупность методов и процессов придания однородности системы.

ГРАВИМЕТРИЯ – совокупность методов количественного анализа, основанных на измерении массы вещества.

Д

ДЕПОЛЯРИЗАТОР - электрохимически активное вещество, способное восстанавливаться или окисляться на индикаторном электроде в заданном диапазоне потенциалов.

ДЕСОРБАЦИЯ – удаление сортированного вещества с поверхности сорбента.

ДИССОЦИАЦИЯ – распад кристалла, молекулы, радикала или иона на фрагменты, имеющие меньшую молекулярную массу.

ДИФФУЗИЯ – самопроизвольно протекающий процесс выравнивания активности атомов, молекул, ионов или коллоидных частиц в первоначально неоднородной системе, вызванный их хаотическим тепловым движением.

Ж

ЖЕСТКОСТЬ – характеристика концентраций определенных примесей в растворе.

Ж. воды – совокупность свойств воды, обусловленная наличием в ней катионов кальция, магния и железа (II), а также ее количественная мера, равная числу милимолей этих катионов в литре воды.

Карбонатная Ж. воды – жесткость воды, обусловленная гидрокарбонатами кальция, магния и железа (II).

Некарбонатная Ж. воды – жесткость воды, обусловленная сульфатами, хлоридами, силикатами, нитратами и фосфатами кальция, магния и железа (II).

Общая Ж. воды – сумма карбонатной и некарбонатной жесткости воды.

Постоянная Ж. воды – см. некарбонатная жесткость воды.

З

ЗАКОН –

З. Авогадро – закон, согласно которому в равных объемах идеальных газов при одинаковых температуре и давлении содержится одинаковое число молекул.

З. Бугера-Ламберта-Бера – основной закон светопоглащения, согласно которому оптическая плотность пропорциональна толщине поглощающего слоя и концентрации вещества в этом слое.

З. Гесса – закон, согласно которому тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния системы, и не зависит от пути процесса.

И

ИНДИКАТОРЫ – реактивы, изменяющие окраску в зоне реакции.

ИНДИФФЕРЕНТНЫЙ РАСТВОР - идеальный электропроводный раствор, электрохимические свойства которого не влияют на результирующий диффузионный ток ячейки в заданном диапазоне потенциалов.

ИОНИТ – неподвижная фаза, ионообменные вевщества.

ИОНЫ – электрически заряженные частицы, возникающие при потере или присоединении электронов атомами, молекулами и радикалами.

К

КАРБОНАТЫ – соли угольной кислоты.

КАТИОН – положительно заряженный ион.

КАТИОНИТ – ионит, обменивающийся с раствором катионами.

КАТОД – электрод, на который приходят электроны из внешней цепи и на котором протекают процессы восстановления.

КИСЛОТНОСТЬ – понятие, характеризующее содержание в растворе ионов водорода; количественно выражается величиной pH.

КОАГЕЛЬ – гелеобразный осадок, выпадающий в жидких средах в результате коагуляции.

КОАГУЛЯНТ – препарат, добавление которого к коллоидной или дисперсной системе вызывает коагуляцию.

КОАГУЛЯТ – осадок дисперсной фазы, выпадающий с коллоидной системы в случае ее дестабилизации.

КОАГУЛЯЦИЯ – объединение частиц дисперсной фазы коллоидной системы в более крупные агрегаты.

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ - титриметрический анализ, основанный на образовании прочных соединений металлов с комплексонами, служащими титрантами.

КОНДЕНСАЦИЯ – фазовый переход первого рода из газообразного состояния в жидкое или твердое.

К. капиллярная – образование жидкой фазы в порах и капиллярах твердого сорбента при поглощении паров веществ.

КОНСТАНТА –

К. диссоциации – константа равновесия реакций диссоциации.

К. нестойкости комплекса – константа равновесия процесса диссоциации комплекса.

К. равновесия – отношение произведения равновесных активностей продуктов, какой - либо реакции, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов, к аналогичному произведению для исходных веществ этой же реакции.

К. скорости реакции – коэффициент пропорциональности в дифференциальном кинетическом уравнении, равной скорости реакции при концентрациях реагентов, равных 1.

К. устойчивости – величина, обратная константе нестойкости комплекса.

КОНЦЕНТРАЦИЯ – форма выражения состава системы; численно равна размерному отношению количества вещества (числа молекул, массы или числа молей данного компонента) к объему всей системы.

КУЛОНОМЕТРИЯ – электрохимический метод исследования и анализа, основанный на измерении количества электричества, прошедшего через раствор при осуществлении электрохимической реакции.

Л

ЛАКМУС – природное красящие вещество, добываемое из лишайников, используется как индикатор для определения характера среды (имеет красную окраску в кислой среде и синюю- в щелочной).

ЛИГАНД – обязательная составная часть комплексных соединений; в структуре комплексов непосредственно связан с комплексообразователем, а при образовании комплексов является донором электронных пар.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ – см. флуоресценция.

М

МОЛЕКУЛА – наименьшая электронейтральная частица простого или сложного вещества, способная к самостоятельному существованию и представляющая собой системы взаимодействующих друг с другом нуклидов и электронов.

МОЛЯЛЬНОСТЬ – число молей компонента раствора, приходящегося на 1 кг растворителя.

МОЛЯРНОСТЬ – число молей компонента в 1 л раствора.

О

ОКИСЛЕНИЕ – 1. Процесс взаимодействия с кислородом.

2. Процесс передачи электронов восстановителем в ходе окислительно-восстановительной реакции.

ОКИСЛИТЕЛЬ – реагент в окислительно-восстановительной реакции, принимающий электроны.

ОСАДОК – твердый продукт осаждения.

ОСАЖДЕНИЕ – выделение дисперсной фазы из запыленных газов, дисперсий и эмульсий под действием инерционных и/или электростатических сил.

ОСМОС – диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую два раствора различной концентрации или чистый растворитель и раствор.

ОСНОВНОСТЬ – число способных замещаться на металл атомов водорода в кислотах.

П

ПЕРЕМЕННАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ПОТЕНЦИАЛА индикаторного электрода - амплитуда переменных импульсов, накладываемых на постоянное поляризующее напряжение.

ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ – титриметрический метод определения восстановителей, при котором в качестве титранта используется раствор перманганата калия.

ПОТЕНЦИАЛ ВОЛНЫ - в классической полярографии потенциал, при котором диффузионный ток, вызванный восстановлением вещества на индикаторном электроде, достигает половины своей максимальной величины.

ПОТЕНЦИАЛ ПИКА - потенциал окисления / восстановления, при котором наблюдается максимум диффузионного тока вещества.

ПРИЭЛЕКТРОДНАЯ ОБЛАСТЬ - область на границе индикаторный электрод - раствор, в которой происходят окислительно-восстановительные реакции.

Р

РАВНОВЕСИЕ – состояние системы, при котором ее параметры не зависят от времени.

Фазовое Р. – существование термически равновесных фаз в гетерогенной системе, характеризующееся минимумом энергии Гибса (при постоянных давлении и температуре).

Химическое Р.- термодинамическое равновесие в системе, при котором при постоянной температуре соблюдается равенство скоростей прямых и обратных реакций.

РАЗВЕРТКА НАПРЯЖЕНИЯ - изменение потенциала на индикаторном электроде для регистрации вольтамперограммы.

РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ ПИКОВ - расстояние между потенциалами пиков двух веществ на вольтамперограмме. Характеризует возможность раздельного проявления пиков веществ, а следовательно, возможности их определения при большой разнице в концентрациях.

РАСТВОРИМОСТЬ – свойство газообразных, жидких и твердых веществ переходить в растворенное состояние; выражается равновесным массовым отношением растворенного вещества и растворителя при данной температуре.

РАФИНИРОВАНИЕ – окончательная очистка продуктов от примесей.

РЕАКТИВ – регламентированный по составу и свойствам препарат, применяемый в аналитической химии для специфических реакций на определенные соединения или группы соединений.

Р. Грисса – реактив, используемый для определения нитритов, с которыми он дает характерное красное окрашивание.

Групповой Р. – реактив, образующий с некоторыми группами неорганических веществ или определенными классами органических соединений характерные продукты реакции – осадок, газ, окрашенный раствор.

Р. Несслера – реактив, используемый для определения аммиака (красно-коричневый осадок), органических восстановителей (осадок металлической ртути) и в колориметрии.

РЕАКЦИЯ – процесс взаимодействия.

Р. нейтрализации - реакция, в ходе которой водородный показатель реакционной среды становится равным или близким к 7.

Р. обмена – химические реакции, протекающие без изменения степени окисления элементов и приводящие к обмену составных частей реагентов.

Окислительно-восстановительные Р. – химические реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления химических элементов, входящих в состав реагентов.

Экзотермические Р. – химические реакции, идущие с выделением тепла.

Эндотермические Р.- химические реакции, идущие с поглощением тепла.

РЕДОКСИМЕТРИЯ – группа методов титриметрического анализа, основанных на применении окислительно-восстановительных реакций.

РТУТНОЕ ДНО, хлор - серебряный электрод, насыщенный каломельный электрод - различные виды электродов сравнения. В зависимости от типа электрода сравнения изменяется потенциал пика на вольтамперограмме.

РТУТНЫЙ КАПАЮЩИЙ ЭЛЕКТРОД (РКЭ) - ртутный индикаторный электрод с естественным капанием ртути. Отличается высокой воспроизводимостью поверхности и стабильностью электрохимических параметров.

С

СВОЙСТВА – качественные и количественные характеристики предмета или явления.

Кислотные С. – совокупность свойств, определяющая поведение кислот в химических реакциях; главные из них – способность быть донором протонов или акцептором электронной пары.

Коллигативные С. – свойства разбавленных растворов, зависящие только от концентрации растворенного вещества.

Основные С. – совокупность свойств, определяющая поведение оснований в химических реакциях; главные из них – способность быть акцептором протона или донором электронной пары.

Химические С. – совокупность электромагнитных взаимодействий между химическими элементами, приводящих к образованию равновесных устойчивых систем (молекул, ионов, радикалов).

СЕДИМЕНТАЦИЯ – направленное движение частиц дисперсной фазы в поле действия гравитационных или центробежных сил.

СЕПАРАЦИЯ – процесс разделения дисперсных систем на фазы.

СИНЕРГИЗМ – явление, характеризующееся тем, что суммарный эффект воздействия каких-либо факторов на объект или систему больше суммы эффектов воздействия каждого из них, взятого в отдельности.

СИНЕРЕЗИС – самопроизвольное выделение жидкости из студней или гелей, сопровождающееся уменьшением их объема за счет уплотнения пространственной структуры.

СИСТЕМЫ – определенным образом упорядоченные элементы.

Гетерогенные С. – термодинамические системы, состоящие из двух или большего числа фаз.

Гомогенные С. – термодинамические системы, состоящие из одной фазы.

Дисперсные С. - гетерогенные системы, состоящие из дисперсионной среды и распределенной в ней дисперсной фазы с сильно развитой поверхностью контакта между ними.

Коллоидные С. – дисперсные системы с размерами частиц дисперсионной фазы 10^{-7}-10^{-10} м, равномерно распределенные в объеме дисперсионной среды.

СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные С. – химические соединения, включающие фрагменты, состоящие из центрального атома (как правило, металла), связанного со способными к самостоятельному существованию молекулами или ионами.

СОЛЬВАТАЦИЯ – взаимодействие частиц растворенного вещества с молекулами растворителя, приводящее к образованию сольватов.

СОРБЕНТ – химическое соединение или смесь веществ, поглощающее сорбат в процессе сорбции.

СОРБЦИЯ – общее название явлений и процессов массопередачи, в которых происходит поглощение твердым телом или жидкостью вещества из окружающей среды.

СПЕКТРОСКОПИЯ – наука, изучающая спектры; является основой многих методов аналитической химии.

СТАЦИОНАРНЫЙ РТУТНЫЙ ЭЛЕКТРОД - ртутный индикаторный электрод с висячей ртутной каплей, в которой производится накопление и последующее растворение вещества с регистрацией тока растворения.

СТЕПЕНЬ –

С. диссоциации – доля продиссоциировавших частиц.

С. окисления – понятие, характеризующее состояние элемента в химическом соединении и его поведение в окислительно-восстановительных реакциях; численно равна формальному заряду, который можно приписать элементу, исходя из предположения, что все электроны каждой его связи перешли к более электроотрицательному атому.

С. поглощения – характеристика работы массообменного аппарата, выражаемого долей компонента, перешедшего из фазы в фазу.

Т

ТИТРОВАНИЕ – метод и процесс определения концентрации раствора путем постепенного прибавления к нему контролируемого количества реагирующего с ним титранта до достижения конечной точки титрования.

Ф

ФАЗА – совокупность тождественных по химическому составу, физическим и термодинамическим свойствам частей системы, ограниченных поверхностями раздела.

Дисперсная Ф. – фаза дисперсной системы, распределенная в объеме дисперсионной среды в виде мелких твердых частиц, капель или пузырьков.

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ – способность атомов или молекул вещества отдавать поглощенную энергию в виде «холодного» светового излучения.

ФОНОВЫЙ РАСТВОР - раствор, обладающий электропроводностью, в котором проводят анализ. Так как сам фоновый раствор может давать пики на

вольтамперограмме, то фоновый раствор необходимо выбирать так, чтобы потенциал пика его значительно отличался от потенциалов пиков анализируемых веществ. В качестве фоновых растворов в полярографии применяют 1М соляную кислоту HC1, аммиачный буферный раствор 0,1М NH_4C1,1М хлористый калий KC1+$Hg(NO_3)_2$*0,5H_2O и т.д.

Х

ХЕМОСОРБЦИЯ – поглощение веществ жидким или твердым сорбентом с образованием химических соединений.

ХИМИЯ – наука о составе, строении, свойствах и превращениях веществ.

Аналитическая Х. – раздел химии, занимающийся исследованием состава вещества.

Коллоидная Х. – раздел химии, имеющий своим предметом высокодисперсные системы и протекающие в них системы.

Неорганическая Х. – раздел химии, имеющий своим предметом соединения химических элементов, за исключением большей части соединений углерода.

Органическая Х. – раздел химии, имеющий своим предметом большую часть соединений углерода.

Физическая Х. – наука, объясняющая химические явления и устанавливающая их закономерности на основе физических принципов.

ХРОМАТОГРАФИЯ – совокупность процессов разделения, анализа и физико-химических исследований, основанных на различии в скоростях движения концентрационных зон компонентов смесей веществ, перемещающихся в потоке подвижной фазы вдоль неподвижной.

Э

ЭБУЛЛИОСКОПИЯ – физико-химический метод исследования жидких растворов нелетучих веществ, основанный на измерении повышения температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя.

ЭЛЕКТРОДЫ - электронно-проводящие фазы, находящиеся в контакте с электролитом.

ЭЛЕКТРОЛИЗ – химические реакции, протекающие под действием электрического тока на электродах в растворах и расплавах, а также в твердых электролитах.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ – системы, обладающие в жидком или твердом состоянии ионной проводимостью.

ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ – количественная характеристика способности атомов химического элемента поляризовать образуемые ими ковалентные связи; выражается различным образом в зависимости от принятых теоретических предположений о структуре электронной плоскости в химических соединениях.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Молярная Э. электролита – электрическая проводимость плоского слоя раствора электролита единичной толщины, содержащего 1 моль растворенного вещества.

Удельная Э. электролита – электрическая проводимость единичного объема раствора электролита единичной толщины, содержащего 1 моль эквивалентов растворенного вещества.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ – метод получения сложных химических соединений путем электролиза.

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ – направленное движение заряженных частиц коллоидных систем в жидкой среде под действием внешнего электрического поля.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ – раздел химии, изучающий физико-химические свойства ионных систем, а также электрохимические явления, возникающие на границе раздела двух фаз с участием заряженных частиц.

ЭЛЮЕНТ – подвижная фаза.

ОБОЗНАЧЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН И ИХ ЕДИНИЦ

Физическая величина	Обозначение	Единица		
		наименование	обозначение	
			русское	международное
Адсорбция (поверхностная концентрация)	Г	Моль на квадратный сантиметр	моль/см^2	mol/cm^2
Адсорбция удельная	g	Моль на грамм-квадратный сантиметр	моль/(г·см^2)	mol/(g·cm^2)
Активность источника удельная	A_m	Беккерель на килограмм	Бк/кг	Bq/kg
Время	τ, t	Секунда	с	s
Высота	h	Метр	м	M
Вязкость динамическая	η	Паскаль-секунда	Па·с	Pa·s
Вязкость кинетическая	ν	Квадратный метр на секунду	м^2/с	m^2/s
Давление	p	Паскаль	Па	Pa
Давление осмотическое	П	Паскаль	Па	Pa
Диаметр	d	Метр	м	m
Дипольный момент (электрический)	μ	Кулон-метр	Кл·м	C·m
Длина	l	Метр	м	m
Длина волны	λ	Сантиметр, пикометр (10^{-12} м)	см, пм	cm, pm
Доза поглощенного ионизирующего излучения	D	Грей	Гр	Gy
Доза экспозиционная фотонного излучения	X	Кулон на килограмм или рентген	Кл/кг, Р	C/kg, R
Емкость электрическая	C	Фарад, сантиметр 1см=1,11265·10^{12} Ф	Ф, см	F, cm
Емкость химического источника	C	Ампер-час (1 А ч = 3,6·10^{13}Кл)	А·ч	A·h
Заряд электри-	Q	Кулон	Кл	C

ческий (количество электричества)	(q)			
Заряд электрона	e	Кулон	Кл	C
Ионная сила раствора	I	Моль на килограмм	моль/кг	mol/kg
Количество вещества B	n_B	Моль	моль	mol
Количество вещества эквивалентов B	$n_{эк}(B)$	Моль	моль	mol
Количество движения	p	Килограмм-метр в секунду	кг·м/с	kg·m/s
Напряженность электрического поля	E	Вольт на метр	В/м	V/m
Натяжение поверхностное	σ	Ньютон на метр	Н/м	N/m
Объем	V	Кубический метр, литр (10^{-3} $м^3$)	$м^3$, л	m^3, L
Объем молярный	V_n	Литр на моль	л/моль	L/mol
Объем удельный	V_m, υ	Литр на килограмм	л/кг	L/kg
Период	T, П	Секунда	с	s
Плотность	ρ	Грамм на кубический сантиметр	$г/см^3$	g/sm^3
Площадь	S, A	Квадратный метр	$м^2$	m^2
Подвижность ионов	u	Квадратный метр на вольт-секунду	$м^2/(В·с)$	$m^2/(V·s)$
Потенциал химический	μ	Джоуль на моль	Дж/моль	J/mol
Потенциал электрический	V, φ	Вольт	В	V
Проводимость молярная	Λ_m	Сименс-метр в квадрате на моль	$См·м^2$/моль	$S·m^2$/mol
Проводимость электрическая удельная	σ, χ	Сименс на метр	См/м	S/m
Работа	W	Джоуль	Дж	J
Рефракция молярная	R_n	Кулон-квадратный метр на вольт-моль	$Кл·м^2/(В·моль)$	$C·m^2/(V·mol)$
Сила	F, P	Ньютон	Н	N
Сила тока	I	Ампер	А	A

Скорость линейная	υ	Метр в секунду	м/с	m/s
Сопротивление электрическое	R, r	Ом	Ом	Ω
Текучесть	φ, ψ	Паскаль в минус первой степени-секунда в минус первой степени	$Па^{-1}·с^{-1}$	$Pa^{-1}·s^{-1}$
Температура	T, t	Кельвин, градус Цельсия	К, °С	K, °C
Теплоемкость	C	Джоуль на кельвин	Дж/К	J/K
Теплоемкость молярная	C_n	Джоуль на моль-кельвин	Дж/(моль·К)	J/(mol·K)
Теплопроводность	γ	Ватт на метр-кельвин	Вт/(м·К)	W/(m·K)
Угол плоский	α, β, γ	Градус	°	°
Частота	υ	Герц	Гц	Hz
Энергия	E	Джоуль	Дж	J
Энергия внутренняя	U	Джоуль	Дж	J
Энергия Гельмгольца	A	Джоуль на моль	Дж/моль	J/mol
Энергия Гиббса	G	Джоуль на моль	Дж/моль	J/mol
Энергия ионизации	$E_и$	Джоуль на моль	Дж/моль	J/mol
Энергия сродства к электрону	E_e	Джоуль на моль	Дж/моль	J/mol
Энтальпия	H	Джоуль на моль	Дж/моль	J/mol
Энтропия	S	Джоуль на моль-кельвин	Дж/(моль·К)	J/(mol·K)

СОВРЕМЕННАЯ СИСТЕМАФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН, ВКЛЮЧАЮЩАЯ НАЗВАНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ ОСНОВНЫХ ЕДИНИЦ СИ

Физическая величина	Название	Символ	Обозначение	
			русское	международное
Время	секунда	τ, t	с	s
Длина	метр	l	м	m
Количество вещества	моль	n	моль	mol
Масса	килограмм	m	кг	kg
Сила света	кандела	J	кд	cd
Термодинамическая температура	кельвин	T	К	K
Электрический ток	ампер	I	А	A

Библиографический список
Основной

1. Цитович И.К. Курс аналитической химии: учеб. - СПб.: Лань, 2004 – 495 с.

Дополнительный

1. Бокова Т.И. Основы аналитической химии/ НГАУ. – Новосибирск, 2005. – 108 с.
2. Основы аналитический химии: в 2 кн. – М.: Высш. шк., 1999. –
   Кн.1: Общие вопросы. Методы разделения. - 351 с.
   Кн.2: Методы химического анализа. – 494 с.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. Кн.2: Физико – химические методы анализа. - М.: ДРОФА, 2002 – 383 с.
4. Основы аналитической химии: практ. руководство под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2001. – 463 с.
5. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: в 4 кн.- М.: Колос, 2005.- 239 с.

Кусакина Наталья Алексеевна
Бокова Татьяна Ивановна
Юсупова Галина Павловна

Аналитическая химия и физико – химические методы анализа

Методическое пособие для выполнения лабораторных работ и самостоятельной подготовки студентов

Редактор Н.К. Крупина
Компьютерная верстка – Т.И. Бокова

Подписано к печати 25 ноября 2015г.
Формат 60×84 1/16. Тираж 100экз.
Объем 11,9 уч. – изд. л. Изд. №89
Заказ № 2