

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Пермский государственный аграрно-технологический  
университет имени академика Д.Н. Прянишникова»

И.Д. Якимова

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

*Лабораторный практикум*

Пермь  
ИИЦ «Прокростъ»  
2024

УДК 543.06+543.5+628.349.08

ББК 24.4+24.46

Я 45

*Рецензенты:*

О.С. Кудряшова, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник НИЛ биогеохимии техногенных ландшафтов ЕНИ ПГНИУ;

В.Ю. Горохов, кандидат химических наук, научный сотрудник ПФИЦ ИТХ УрО РАН.

**Я 45 Якимова, И.Д.**

Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: лабораторный практикум / И.Д. Якимова; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный аграрно-технологический университет имени академика Д.Н. Прянишникова». – Пермь : ИПЦ «Прокрость», 2024. – 197 с. : ил. ; 21 см. – Библиогр.: с. 189. – 30 экз. – ISBN 978-5-94279-614-3. – Текст : непосредственный.

В лабораторном практикуме приведены теоретические аспекты, методики лабораторных работ, задания для самостоятельной работы, вопросы для самоконтроля, необходимый справочный материал, правила техники безопасности. При изложении материала введён элемент научного исследования, позволяющий развить у студентов навыки самостоятельной экспериментальной работы.

Лабораторный практикум предназначен для обучающихся всех форм обучения высших учебных заведений по направлению подготовки: 05.03.06 Экология и природопользование. Может быть использовано при изучении отдельных тем дисциплины «Химия» по направлениям подготовки: 35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение, 06.03.01 Биология, 06.03.02 Почвоведение.

**УДК 543.06+543.5+628.349.08**

**ББК 24.4+24.46**

Утверждено в качестве лабораторного практикума методической комиссией Института фундаментальных и прикладных агроэкобиотехнологий и лесного хозяйства (протокол № 17 от 12.03.2024 г.)

**Учебное издание**

**Якимова** Ирина Дмитриевна

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

*Лабораторный практикум*

Подписано в печать 16.05.2024. Формат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Усл. печ. л. 12,31. Тираж 30 экз. Заказ № 23

*ИПЦ «Прокрость»*

Пермского государственного аграрно-технологического университета  
имени академика Д.Н. Прянишникова

614990, Россия, Пермский край, г. Пермь, ул. Петропавловская, д. 23

тел. +7 (342) 217-95-42

**ISBN 978-5-94279-614-3**

© ИПЦ «Прокрость», 2024

© И.Д. Якимова, 2024

## СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
Правила безопасной работы в лаборатории.....	7
РАЗДЕЛ 1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.....	9
Основы аналитической химии.....	9
<i>Вопросы для самоконтроля.....</i>	<i>14</i>
Аналитическая классификация катионов и анионов.....	15
<i>Лабораторная работа № 1.</i>	
Качественные реакции катионов и анионов.....	23
<i>Вопросы для самоконтроля.....</i>	<i>44</i>
Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации)	46
<i>Лабораторная работа № 2.</i>	
Определение массы серной кислоты в растворе.....	50
<i>Вопросы для самоконтроля.....</i>	<i>55</i>
Окислительно-восстановительные методы титриметрического анализа.....	56
<i>Лабораторная работа № 3. Определение содержания железа (II) в технической соли Мора.....</i>	<i>57</i>
Метод комплексонометрического титрования (трилонометрия).	62
<i>Лабораторная работа № 4. Определение содержания кальция и магния в техническом образце смеси карбонатов.....</i>	<i>64</i>
<i>Вопросы для самоконтроля.....</i>	<i>69</i>
Расчёты в объёмном анализе.....	70
<i>Лабораторная работа № 5. Решение типовых задач по теме: «Титриметрические методы анализа».....</i>	<i>74</i>
<i>Вопросы для самоконтроля.....</i>	<i>75</i>
РАЗДЕЛ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА....	76
Введение в ФХМА. Стадии физико-химического анализа.	
Классификация методов.....	76
<i>Лабораторная работа № 6. Решение задач по теме «Способы выражения концентрации, приготовление растворов, методы количественного определения».....</i>	<i>85</i>
<i>Вопросы для самоконтроля.....</i>	<i>86</i>
Сущность и классификация спектральных методов. Молекулярный абсорбционный анализ.....	87
<i>Лабораторная работа № 7. Фотометрическое определение меди.</i>	<i>92</i>
<i>Вопросы для самоконтроля.....</i>	<i>94</i>
Люминесцентный анализ. Турбидиметрия. Нефелометрия.....	95
<i>Лабораторная работа № 8. Турбидиметрическое определение сульфат-аниона.....</i>	<i>97</i>

<i>Вопросы для самоконтроля</i> .....	100
Инфракрасная спектроскопия. Поляриметрия. Рефрактометрия	101
<i>Лабораторная работа № 9. Рефрактометрическое определение</i> <i>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH в водном растворе этанола</i> .....	109
<i>Вопросы для самоконтроля</i> .....	111
Атомный абсорбционный анализ. Пламенная эмиссионная спектроскопия.....	112
<i>Вопросы для самоконтроля</i> .....	115
Потенциометрия. Сущность и классификация методов. Прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование.....	116
<i>Лабораторная работа № 10. Определение стандартного по-</i> <i>тенциала стеклянного электрода</i> .....	120
<i>Лабораторная работа № 11. Определение содержания щавел-</i> <i>левой кислоты в анализируемом растворе методом прямой по-</i> <i>тенциометрии</i> .....	123
<i>Вопросы для самоконтроля</i> .....	125
Кондуктометрия. Вольтамперометрия.....	126
<i>Лабораторная работа № 12. Определение содержания серной</i> <i>кислоты методом кондуктометрического титрования</i> .....	135
<i>Вопросы для самоконтроля</i> .....	138
Классификация методов концентрирования и разделения.....	139
<i>Вопросы для самоконтроля</i> .....	148
Хроматография: адсорбционная, распределительная. Хемосорбция. Хроматомасс-спектральный метод анализа.....	149
<i>Лабораторная работа № 13. Разделение ионов железа и ко-</i> <i>бальта, количественное определение железа методом круговой</i> <i>(радиальной) бумажной хроматографии</i> .....	156
<i>Лабораторная работа № 14. Определение содержания нитра-</i> <i>тов в техническом образце селитры методом ионнообменной</i> <i>хроматографии</i> .....	160
<i>Вопросы для самоконтроля</i> .....	162
<b>ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ</b>	164
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	188
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК</b> .....	189
<i>Приложение 1.</i>	
Правила работы на приборах, применяемых для физико- химического анализа.....	190
<i>Приложение 2. Справочные данные</i> .....	194

## Список сокращений

А.В. – анализируемое вещество;  
АБС – аммиачно-буферная смесь;  
А.Р. – анализируемый раствор;  
б/цв – бесцветный;  
в-во – вещество;  
ИК – инфракрасная область спектра;  
к.г. – кристаллогидрат;  
конц. – концентрированный;  
крист. – кристаллический;  
нав. – навеска;  
практ. – практический;  
ПР – произведение растворимости;  
рН – водородный показатель;  
р-р – раствор;  
с.о. – степень окисления;  
ср. – средний;  
ст. р-р – стандартный раствор;  
теор. – теоретический;  
тех. – технический;  
Tr – трилон Б;  
Т.Э. – точка эквивалентности;  
УФ – ультрафиолетовая область спектра;  
х.ч. – химически чистый;  
шт. – штука.

## Введение

Лабораторный практикум «Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа» составлен автором с учётом рабочей программы дисциплины «Химия» и предназначено для обучающихся всех форм обучения высших учебных заведений по направлениям подготовки: 35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение, 05.03.06 Экология и природопользование, 06.03.01 Биология, 06.03.02 Почвоведение. Изучение данных разделов дисциплины «Химия» является необходимым и диктуется широким использованием в практике научных и производственных аналитических лабораторий разнообразных химических и физико-химических методов.

Основной задачей данного издания является ознакомление обучающихся с теоретическим материалом, содержащим полную информацию, необходимую для осмысленного экспериментального выполнения лабораторных исследовательских работ.

В лабораторном практикуме по каждой теме представлены теоретические сведения, методики проведения лабораторных работ, вопросы для самоконтроля, примеры решений задач, варианты заданий для самостоятельной работы. В приложении находятся сведения о правилах работы на приборах, правилам безопасной работы в лаборатории, необходимые справочные данные.

Для успешного освоения дисциплины обучающемуся необходимо внимательно изучить теорию по теме, инструкцию к лабораторной работе, разобрать примеры расчётов и правила работы на приборах. Выполнив экспериментальные исследования, объяснить изученные явления и сделать необходимые расчёты и выводы.

## **Правила безопасной работы в лаборатории**

### ***Общие правила работы в химических лабораториях***

Во время работы в лаборатории обучающиеся обязаны соблюдать следующие правила:

1. В лаборатории поддерживать чистоту и порядок на рабочем месте.
2. Выполнять указания преподавателей и лаборантов.
3. Необходимые для работы реактивы и оборудование находятся на лабораторных столах. Концентрированные кислоты и пахучие вещества хранятся в вытяжном шкафу.
4. Сухие реактивы необходимо брать чистым шпателем или специальной ложечкой. При наливании растворов из склянок нужно их держать этикеткой вверх во избежание ее загрязнения.
5. Все реакции проводить с таким количеством веществ, которое указано в описании опыта. Если в руководстве не указано, какое количество необходимо взять, следует брать сухие вещества в небольших количествах – на кончике шпателя или ложечки, а растворы – объемом 1-1,5 мл.
6. Неизрасходованные реактивы нельзя выливать обратно в склянки.
7. Остатки дорогостоящих и ядовитых реактивов необходимо сливать в специальные склянки.

### ***Меры предосторожности при работе в лаборатории***

1. Все опыты с ядовитыми, неприятно пахнущими веществами и концентрированными растворами проводить только в вытяжном шкафу.
2. Опыты с легковоспламеняющимися веществами необходимо проводить вдали от огня.
3. Не наклоняться над нагреваемой жидкостью или сплавляемыми веществами во избежание попадания брызг на лицо.

4. Не следует вдыхать пахучие вещества и выделяющиеся газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами.

5. При работе с твердыми щелочами и металлическим натрием обязательно надеть защитные очки.

6. При разбавлении концентрированных кислот (особенно серной) нельзя наливать воду в кислоту, можно осторожно при перемешивании наливать кислоту в воду.

### ***Оказание первой помощи в химических лабораториях***

1. При попадании на кожу концентрированных кислот следует немедленно промыть обожженное место сильной струей водопроводной воды, после чего наложить повязку из ваты или бинта, смоченного раствором гидрокарбоната натрия.

2. При попадании на кожу концентрированных щелочей следует немедленно промыть обожженное место сильной струей водопроводной воды, после чего наложить повязку из ваты или бинта, смоченного раствором борной кислоты. Все указанные растворы есть в лабораторной аптечке. При сильных ожогах после оказания первой помощи следует немедленно обратиться к врачу.

3. При попадании брызг кислоты или щелочи в глаза необходимо немедленно промыть поврежденный глаз большим количеством воды комнатной температуры, после чего сейчас же обратиться к врачу.

4. При ожоге кожи горячими предметами наложить на обожженное место сначала повязку из спиртового раствора танина или перманганата калия, а затем повязку из мази от ожогов.

5. При отравлении хлором, бромом, сероводородом, оксидом углерода (II) необходимо вынести пострадавшего на воздух, а затем обратиться к врачу.

# РАЗДЕЛ 1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## Основы аналитической химии

*Аналитическая химия* – это наука о методах и средствах химического анализа, разрабатывающая на основе фундаментальных законов химии и физики принципиальные методы и приёмы качественного и количественного анализа.

Методы и средства постоянно изменяются, это сфера научного поиска, за создание многих методов присуждены Нобелевские премии (органический микроанализ, полярография, хроматография и другие). Под средствами подразумевают приборы, реактивы, стандартные образцы, компьютерные программы.

*Анализ* – это получение опытным путём данных о химическом составе и количестве вещества любыми методами: физическими, химическими и физико-химическими.

Под химическим анализом понимают совокупность действий, которые имеют своей целью получение информации о химическом составе объекта.

Современная аналитическая химия включает в себя три раздела: качественный химический анализ, количественный химический анализ и инструментальные, т.е. физические и физико-химические методы. Выделение инструментальных методов в самостоятельный раздел «Физико-химические методы анализа» до некоторой степени условно, поскольку с помощью этих методов решаются задачи как качественного, так и количественного анализа.

*Классификация внутренней структуры аналитической химии:*

### I. В зависимости от цели анализа:

1. *Качественный анализ* – открытие индивидуальных химических элементов, ионов и функциональных групп.

2. *Количественный анализ* – определение количества (содержания) химических элементов, ионов, функциональных групп.

II. По природе обнаруживающих и определяемых частиц:

1. *Элементный (атомно-ионный) анализ* – это определение элементного состава исследуемого образца.

2. *Молекулярный анализ* – это обнаружение и определение компонентов в исследуемом образце.

3. *Фазовый анализ* – это определение отдельных фаз в исследуемом образце.

Следует различать метод и методику анализа.

*Метод анализа вещества* – это краткое определение принципов, положенных в основу анализа вещества.

*Методика анализа* – подробное описание всех условий, операций, которые обеспечивают правильность, воспроизводимость и другие регламентированные характеристики результатов анализа.

*Задачей аналитической химии* является разработка методов обнаружения и определения микроколичеств элементов. Физические и химические свойства материалов часто зависят от присутствия именно микрокомпонентов. Ещё одной важной и сложной задачей является разработка методов анализа органических веществ.

Исследуя неизвестный объект, прежде всего устанавливают, из каких компонентов он состоит, а затем находят их количественные соотношения. Поэтому качественный анализ вещества предшествует количественному. Если объект исследования не является новым, то есть, его качественный состав уже известен, то сразу приступают к количественному анализу.

При проведении качественного и количественного анализов используют аналитические признаки веществ и аналитические реакции.

*Аналитические признаки* – это свойства анализируемого вещества или продуктов его превращения, которые позволяют судить о наличии в нём тех или иных компонентов.

*Характерные аналитические признаки* – цвет, запах, угол вращения плоскости поляризации света, радиоактивность, способность к взаимодействию с электромагнитным излучением и другие.

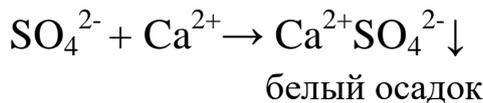
*Аналитическая реакция* – это химическое превращение анализируемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками.

Для химической идентификации чаще всего используют реакции образования окрашенных соединений, выделение или растворение осадков, газов, образование кристаллов характерной формы, окрашивание пламени газовой горелки, образование соединений, люминесцирующих в растворах.

***Качественный анализ.*** В качественном анализе используют «аналитические реакции» (качественные), которые сопровождаются характерным внешним эффектом (выделение газа, образования осадка или изменения окраски раствора). К таким реакциям предъявляют следующие требования: реакция должна протекать практически мгновенно, сопровождаться внешним эффектом, быть практически необратимой, по возможности быть специфической и отличаться высокой чувствительностью. На результаты проведения аналитических реакций влияют температура, концентрация растворов, рН среды, присутствие других веществ (мешающих, маскирующих, катализирующих процессы).

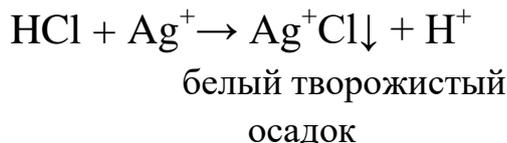
**Классификация качественных реакций:**

1. *Общие аналитические реакции:* при которых реактив реагирует с несколькими ионами, например, ион  $\text{SO}_4^{2-}$  взаимодействует с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , образуя белые кристаллические осадки:

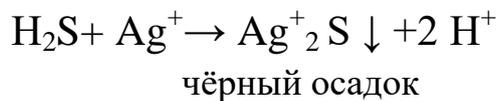


2. *Частные реакции*: при которых различные реактивы образуют характерные соединения с одним (частным) ионом, например:

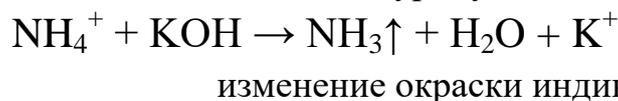
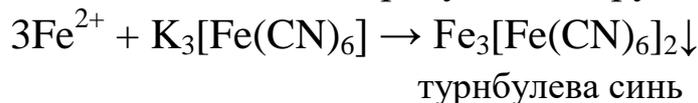
Реагент HCl с  $\text{Ag}^+$  образует белый творожистый осадок  $\text{Ag}^+\text{Cl} \downarrow$ :



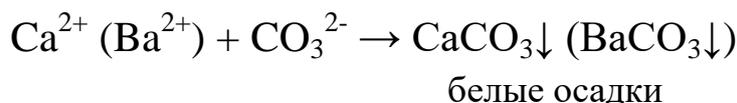
Реагент  $\text{H}_2\text{S}$  с  $\text{Ag}^+$  образует черный осадок  $\text{Ag}_2\text{S} \downarrow$ :



3. *Реакции обнаружения*: чувствительные реакции, позволяющие определить ион, даже в присутствии других ионов.



4. *Реакции разделения*: при помощи которых одни ионы можно отделить от других, например, действуя на смесь ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  реактивом  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  можно отделить ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  от  $\text{K}^+$ .



Главное условие: эти реакции должны полностью отделять одни ионы от других.

5. *Специфические реакции*: которые в определенных условиях обнаруживают определенные ионы или вещества в присутствии других по специфическому изменению цвета, характерному осадку или газу, например: при взаимодействии йода с крахмалом наблюдается синее окрашивание.

**Количественный анализ.** В основе *количественного анализа* лежит закон сохранения массы, сущность которого

состоит в том, что масса всех веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе всех продуктов реакции (М.В. Ломоносов, 1748 г.). Количественный химический анализ развивался в двух направлениях – *гравиметрический (весовой)* анализ и *титриметрический (объемный)* анализ, причем долгое время предметом количественного химического анализа были, как и в качественном химическом анализе, неорганические вещества. В настоящее время гравиметрический анализ широко используется при исследовании неорганических и органических соединений, а также природных веществ животного и растительного происхождения. Эти методы называют классическими. Они остаются непревзойденными по точности, относительная погрешность определения редко превышает 0,1-0,2%. В последнее время классические методы постепенно уступают место инструментальным, погрешность которых составляет 2-5%. Однако, классические методы по-прежнему являются стандартными для оценки правильности определений.

*Гравиметрический (весовой) анализ* основан на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделенных в виде соединений точно известного постоянного состава. Гравиметрия – это абсолютный, т.е. безэталонный метод. Недостатком метода является длительность определения, особенно при серийных анализах большого числа проб, а также неселективность, т.к. реагенты осадители редко бывают специфичными. Поэтому часто необходимо предварительное разделение. Гравиметрическим методом можно определять большинство неорганических катионов, анионов и нейтральных соединений типа  $I_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ . Для осаждения применяют неорганические и органические реагенты, причем органические являются более селективными. Для органических веществ гравиметрический метод имеет ограниченное применение.

*Титриметрический (объёмный) анализ* основан на точном измерении объемов веществ, вступающих в химическую реакцию. В титриметрии используют реакции всех типов: с переносом протона, электрона, электронной пары, а также процессы осаждения.

В этом методе используют растворы реактивов точно известной концентрации – *титранты*. Процесс медленного прибавления титранта к раствору определяемого вещества называется *титрованием*. Момент титрования, когда количество прибавленного титранта становится эквивалентным количеству определяемого вещества называется эквивалентной точкой титрования или *точкой эквивалентности (ТЭ)*. Её определяют с помощью индикатора или по изменению физико-химических характеристик титруемого раствора. Метод отличается быстротой и точностью полученных результатов. Реакция титрования должна отвечать следующим требованиям: быть строго стехиометричной, протекать быстро и количественно, иметь возможность фиксирования точки эквивалентности.

Аналитическая химия имеет огромное научное и практическое значение, так как химический анализ является одним из важнейших методов исследования веществ и их превращений. Химический анализ является основным средством контроля производства и качества продукции и широко применяется в сельском хозяйстве: при исследовании почв, удобрений, кормов, продуктов сельского хозяйства.

### *Вопросы для самоконтроля*

1. Для чего используют методы химического анализа?
2. Что изучает качественный и количественный анализ?
3. Чем различается метод и методика анализа?
4. Что является задачей аналитической химии?
5. Что такое аналитическая реакция?
6. Какая существует классификация качественных реакций?

## Аналитическая классификация катионов и анионов

Основной задачей качественного химического анализа катионов и анионов является идентификация (открытие) того или иного иона, т.е. доказательство его присутствия или отсутствия в анализируемом объекте. Методы качественного анализа базируются на ионных реакциях.

В ходе реакций для обнаружения элементов или ионов используют вещества, которые называются реактивами или реагентами обнаружения. Реагенты подразделяются на специфические (характерные), селективные (избирательные) и групповые.

1. *Специфическими* называются реагенты, которые дают характерную реакцию только с одним ионом и позволяют обнаружить его в смеси многих других ионов. Например, обнаружение иона йода (крахмал).

2. *Селективные* реагенты позволяют обнаруживать несколько веществ или ионов. Например: реактив  $K_4[Fe(CN)_6]$  образует окрашенные соединения с ионами  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$ .

3. *Групповыми* называются реагенты, которые обнаруживают ионы определенной аналитической группы. Например, если к раствору, содержащему ионы  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg_2^{2+}$  добавить раствор  $HCl$ , то эти ионы выпадут в осадок ( $AgCl$ ,  $PbCl_2$ ,  $Hg_2Cl_2$ ) и их можно отделить от других ионов (прил. 3, табл. 1). С помощью групповых реактивов осуществляется *систематический ход анализа*, то есть проводят разделение и обнаружение ионов в определенном порядке.

Специфичность реактивов можно повысить изменением среды растворов, связыванием мешающих ионов. Но из-за недостаточности специфичности многих реактивов, в качественном анализе наиболее широко используется метод разделения ионов – *систематический анализ*. Качественный анализ характеризуется пределом обнаружения, то есть мини-

мальным количеством надежно идентифицируемого вещества, и предельной концентрацией раствора  $C_{\min}$ . Эти две величины связаны друг с другом соотношением (1):

$$C_{\min} = \frac{m \cdot 10^6}{V}, \quad (1)$$

где  $C_{\min}$  – предельная концентрация раствора, г/мл;

$m$  – предел обнаружения, мкг;

$V$  – объём, мл.

Применяют только такие реакции, пределы обнаружения которых не превышают 50 мкг.

*Предельная концентрация* ( $C_{\min}$ ) – это наименьшая концентрация, при которой определяемое вещество может быть обнаружено в растворе данной аналитической реакцией. Она выражается в г/мл.

*Предел обнаружения (открываемый минимум)  $m$*  (в мкг) – это наименьшая масса определяемого вещества, однозначно открываемого данной аналитической реакцией в минимальном объёме предельно разбавленного раствора ( $1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$ ), иногда обозначается  $\gamma$  (гамма):  $1 \text{ мкг} = 1\gamma$ .

***Характеристика методов качественного анализа.*** Аналитические реакции выполняются «мокрым» и «сухим» способами. При выполнении реакций «сухим» способом исследуемое вещество нагревают или растирают в кристаллическом виде. Наиболее распространён «мокрый» способ.

1. *Анализ сухим путем.* Сводится к испытанию способности вещества окрашивать бесцветное пламя в характерный цвет при растирании порошков с твёрдыми реагентами ( $\text{Li}^+$  – красный,  $\text{Na}^+$  – желтый,  $\text{K}^+$  – фиолетовый,  $\text{Ba}^{2+}$  – желто-зеленый,  $\text{Cu}^{2+}$  – зеленый,  $\text{Ca}^{2+}$  – кирпично-красный).

2. *Анализ мокрым путём.* Химический анализ исследуемых веществ в растворах называют *анализом мокрым путем*. Различают макро, микро, полумикро и ультрамикрометоды. Чаще всего используют реакции, протекающие в растворах.

Анализируемое вещество сначала растворяют, а затем действуют на полученный раствор соответствующими реактивами. Для растворения используют: дистиллированную воду, уксусную и минеральные кислоты, царскую водку (HCl конц. и HNO<sub>3</sub> конц.), водный раствор аммиака, органические растворители и другие.

При выполнении лабораторных работ будет использоваться полумикрохимический метод анализа, при выполнении анализа этим методом работают с малыми количествами вещества (1-10 мл) в пробирках, при этом возможны следующие операции:

1. Для отделения образующихся осадков от маточных растворов при полумикрохимическом анализе применяют *центрифугирование*;
2. Для нагревания используют водяную баню;
3. Выпаривание ведут в тиглях на водяных банях или электрических плитках.

**Техника выполнения реакций.** При работе в аналитическом практикуме особое требование предъявляется к чистоте посуды и рабочего места, посуду моют с помощью ершика содовым раствором, после чего несколько раз ополаскивают водопроводной, а затем дистиллированной водой.

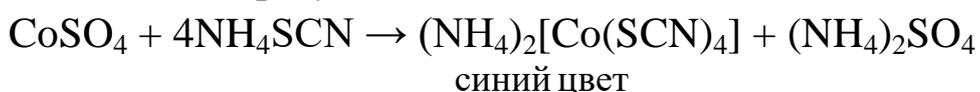
1. *Реакции, проводимые в пробирках.* Исследуемый раствор (2-3 капли) вносят пипеткой, чтобы кончик не касался стенок пробирки. Соблюдая условия проведения реакции, добавляют реагент (2-3 капли) и наблюдают за внешним эффектом реакции.

2. *Микрористаллоскопическая реакция.* Каплю исследуемого раствора помещают на чистое и сухое предметное стекло, рядом помещают каплю реагента и соединяют их стеклянной палочкой. Через 5 минут наблюдают под микроскопом форму и цвет кристаллов. Например, качественная реакция на катион магния с гидрофосфатом натрия в присут-

ствии  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  сопровождается образованием бесцветных кристаллов в форме снежинок. Можно анализировать очень малые количества веществ, метод экспрессный. Проблема: мешают посторонние ионы.

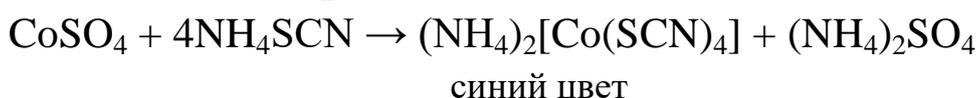
3. *Капельные реакции.* Выполняют на поверхности пористых материалов (фильтровальной бумаги) или на специальных пластинках. Капилляром наносят раствор реагента, в центр получившегося пятна помещают исследуемый раствор. Например, качественная реакция на катион алюминия с алizarинном сопровождается образованием пятна алого цвета.

4. *Реакции методом растирания.* Исследуемое твёрдое вещество растирают в фарфоровой ступке с равным количеством твёрдого реагента. В результате реакции образуется продукт с характерной окраской или запахом. Например, при растирании сульфата кобальта (II) розового цвета с тиоцианатом аммония образуется комплекс синего цвета:



При растирании соли аммония с гидроксидом натрия выделяется аммиак, обнаруживаемый по характерному запаху.

5. *Реакции с использованием экстрагента.* К исследуемому раствору в пробирке добавляют органический реагент, закрывают пробкой и взбалтывают 2 минуты. Наблюдают окрашивание или люминесценцию слоя органического растворителя. Например, комплексное соединение, образующееся при взаимодействии раствора сульфата кобальта (II) с роданидом аммония, экстрагируют толуолом, при этом верхний органический слой окрашивается в синий цвет:



6. *Люминесцентные реакции.* Выполняют на фильтровальной бумаге или в пробирках. В случае выполнения реакции в пробирке к капле исследуемого раствора добавляют

контрольный раствор и наблюдают люминесценцию в ультрафиолетовом свете. А при проведении реакции на фильтровальной бумаге исследуемый раствор капают на бумагу, высушивают и затем наблюдают люминесценцию в ультрафиолетовом свете.

*7. Реакции в «фарфоровой чашке».* Реакции с использованием вспомогательного реагента – концентрированной серной кислоты, выполняют в фарфоровых чашках, т.к. при проведении реакции в пробирке может произойти перегрев и растрескивание стекла. Например, качественная реакция на нитрит-ион с дифениламино протекает в присутствии концентрированной серной кислоты с образованием продукта реакции синего цвета.

*Дробный и систематический анализ.* При проведении качественного химического анализа для обнаружения элементов при совместном присутствии ионов применяют *дробный и систематический методы анализа*.

*Дробный анализ* – это обнаружение элемента в отдельных порциях раствора в присутствии всех ионов или веществ с помощью специфических реакций (Н.А. Тананаев). Данный метод требует удаления или маскировки мешающих ионов.

*Систематический анализ* предусматривает использование *групповых или общих реагентов*, позволяющих отделить одну группу ионов от другой, последовательное открытие ионов с помощью специфических реакций. Отделяя один ион от другого, следует обратить внимание на полноту разделения. Например, при неполном удалении катиона аммония возможно в дальнейшем «переоткрытие» катионов калия и натрия, так как катион  $\text{NH}_4^+$  даёт такие же реакции как катионы  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ .

Широкое распространение при систематическом анализе катионов и анионов получили *групповые реагенты*. В связи с применением различных групповых реагентов сформи-

ровались и различные аналитические классификации катионов по группам или различные химические методы качественного анализа катионов: сероводородный (сульфидный), аммиачно-фосфатный, кислотно-основной, карбонатный, бифталатный, сульфидно-основной, тиацетамидный. Каждая классификация основана на химических свойствах катионов, связана с положением соответствующих элементов в периодической системе и их электронным строением (прил.2, табл. 6).

**Анализ катионов.** Сероводородная (сульфидная) классификация предложена Н.А. Меншуткиным, который все катионы поделил на 2 большие группы:

1. Катионы, осаждаемые сероводородом  $H_2S$  или сульфидом аммония  $(NH_4)_2S$  (прил.2, табл.1);

2. Катионы, не осаждаемые указанными реактивами.

В свою очередь, ионы металлов, сульфиды которых растворимы в воде, подразделяются на ионы, которые осаждаются и не осаждаются  $(NH_4)_2CO_3$ .

Таким образом,  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $H_2S$  и  $(NH_4)_2S$  являются *общими* или *групповыми реагентами*, способными к взаимодействию с группой ионов. Для подавления гидролиза  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $(NH_4)_2S$  осаждение катионов II и III аналитических групп проводят в присутствии аммиачной буферной смеси:  $NH_4OH$  и  $NH_4Cl$ .

Согласно этой классификации, все катионы делятся на 5 аналитических групп (табл. 1). Для катионов применяют систематический анализ, при котором следует соблюдать порядок разделения и последовательность открытия искомым ионов. Для анализа необходима относительно большая проба анализируемого вещества и удаление мешающих ионов.

В нашем пособии подробно разобрана методика проведения сероводородного метода анализа.

Таблица 1

## Классификация катионов

№ группы	Катионы	Групповой реагент	Действие группового реагента (осадки)	Краткая характеристика группы
I	$\text{NH}_4^+$ $\text{K}^+$ $\text{Na}^+$ ( $\text{Mg}^{2+}$ )	нет	—	Карбонаты, сульфиды и другие растворимы в воде
II	$\text{Ba}^{2+}$ $\text{Ca}^{2+}$ $\text{Sr}^{2+}$ ( $\text{Mg}^{2+}$ )	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	$\text{BaCO}_3$ , $\text{CaCO}_3$ , $\text{SrCO}_3$ – белые аморфные осадки	Карбонаты нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в кислотах; сульфиды растворимы в воде
III	$\text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+}$ $\text{Co}^{2+}$ $\text{Ni}^{+2}$ $\text{Mn}^{2+}$ $\text{Zn}^{2+}$ $\text{Al}^{3+}$ и др.	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	$\text{FeS}$ , $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , $\text{CoS}$ , $\text{NiS}$ – чёрные аморфные осадки; $\text{MnS}$ – телесный осадок; $\text{ZnS}$ , $\text{Al}(\text{OH})_3$ – белые аморфные осадки	Карбонаты и сульфиды нерастворимы в воде, но растворимы в разбавленных минеральных кислотах
IV	$\text{Cu}^{2+}$ $\text{Hg}^{2+}$ $\text{As}^{3+}$ $\text{As}^{5+}$	$\text{H}_2\text{S}$ в кислой среде	$\text{CuS}$ , $\text{HgS}$ – чёрные аморфные осадки; $\text{As}_2\text{S}_3$ , $\text{As}_2\text{S}_5$ – телесные аморфные осадки	Карбонаты нерастворимы в воде; сульфиды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах
V	$\text{Ag}^+$ $\text{Hg}_2^{2+}$ $\text{Pb}^{2+}$	$\text{HCl}$	$\text{AgCl}$ – белый творожистый осадок; $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ – белый осадок; $\text{PbCl}_2$ – белый осадок, растворим в горячей воде.	Хлориды, карбонаты нерастворимы в воде; сульфиды нерастворимы в воде и в минеральных кислотах

**Анализ анионов.** В отличие от катионов анионы не мешают обнаружению друг друга, поэтому многие из них обнаруживают дробным методом в отдельных порциях анализируемого раствора. Групповой реагент используют для обнаружения той или иной группы анионов (табл.2).

Таблица 2

Классификация анионов

№ группы	Анионы	Групповой реагент	Действие группового реагента (осадки)
I.	$\text{SO}_4^{2-}$ сульфат-ион $\text{CO}_3^{2-}$ карбонат-ион $\text{SiO}_3^{2-}$ силикат-ион $\text{HPO}_4^{2-}$ гидрофосфат-ион	$\text{BaCl}_2$	$\text{BaSO}_4 \downarrow$ белый мелкокристаллический, не растворим в кислотах; $\text{BaCO}_3 \downarrow$ белый аморфный, растворим в кислотах с выделением $\text{CO}_2$ ; $\text{BaSiO}_3$ белый аморфный, при действии кислот переходит в студнеобразный $\text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$ ; $\text{BaHPO}_4 \downarrow$ белый аморфный, растворим в кислотах без всякого эффекта
II.	$\text{Cl}^-$ хлорид-ион $\text{I}^-$ иодид-ион $\text{S}^{2-}$ сульфид-ион	$\text{AgNO}_3$ в присутствии $\text{HNO}_3$ (чтобы не дали осадка соли серебра 1гр.)	$\text{AgCl} \downarrow$ белый творожистый, хорошо растворим в $\text{NH}_4\text{OH}$ ; $\text{AgI} \downarrow$ желтый творожистый, нерастворим в $\text{NH}_4\text{OH}$ ; $\text{Ag}_2\text{S} \downarrow$ черный аморфный нерастворим в $\text{NH}_4\text{OH}$
III.	$\text{NO}_3^-$ нитрат-ион $\text{NO}_2^-$ нитрит-ион и другие	Группового реагента нет	—

## *Лабораторная работа № 1.*

### **Качественные реакции катионов и анионов**

#### ***Цель работы:***

1. Изучить качественные реакции катионов и анионов.
2. Определить состав простой соли.

***Оборудование:*** штатив с пробирками, стеклянная палочка, спиртовка, держатели для пробирок, центрифуга, микроскоп, микрошпатели, предметные стёкла, фильтровальная бумага, водяная баня, электрическая плитка.

***Реактивы:*** 2н растворы соляной, серной, азотной, уксусной кислот; конц. растворы соляной, серной, азотной кислот; 2н раствор гидроксида аммония; конц. раствор гидроксида аммония; индикаторная бумага: лакмусовая синяя и красная, фенолфталеиновая, универсальная. Реактивы для обнаружения ионов, соли в кристаллическом виде и 0,5 н растворы солей.

#### ***Методика выполнения работы***

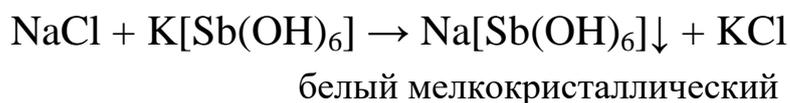
#### ***Этап 1. Выполнение аналитических реакций катионов***

##### ***Первая аналитическая группа катионов***

#### ***Реакции катиона натрия Na<sup>+</sup>***

Катион Na<sup>+</sup> не окрашивает водные растворы.

*1. Реактив – гексагидроксостибиат (V) калия K[Sb(OH)<sub>6</sub>].*



К 2-3 каплям раствора соли натрия прибавьте равный объем реактива, охладите в струе водопроводной воды и потрите стеклянной палочкой внутреннюю поверхность стенок пробирки. Рассмотрите осадок, убедитесь, что он кристаллический.

2. *Микроскопическая реакция. Реактив тот же – гексагидроксостибиат (V) калия  $K[Sb(OH)_6]$ :*

1 каплю раствора соли натрия выпарьте на предметном стекле досуха, охладите на воздухе, прибавьте 1 каплю реактива, перемешайте стеклянной палочкой, рассмотрите под микроскопом бесцветные кристаллы зернообразной формы (рис. 1).

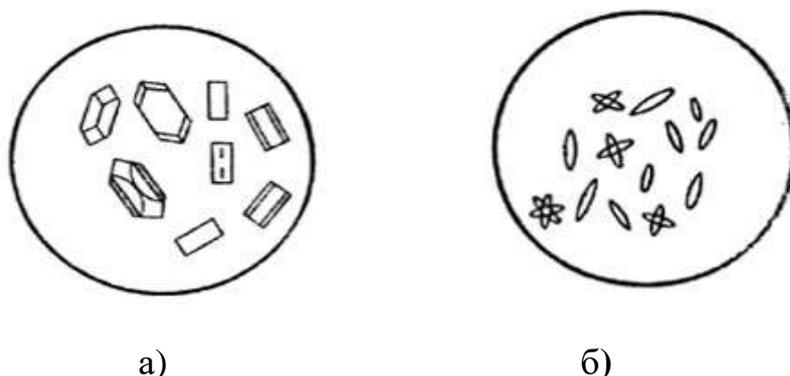
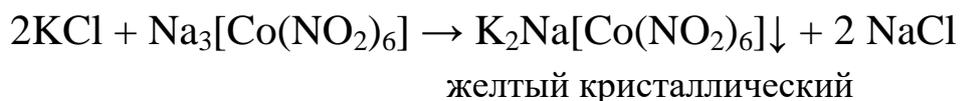


Рисунок 1. Кристаллы  $Na[Sb(OH)_6]$  при медленной кристаллизации (а), при быстрой кристаллизации (б)

### ***Реакции катиона калия $K^+$***

Катион калия не окрашивает водные растворы.

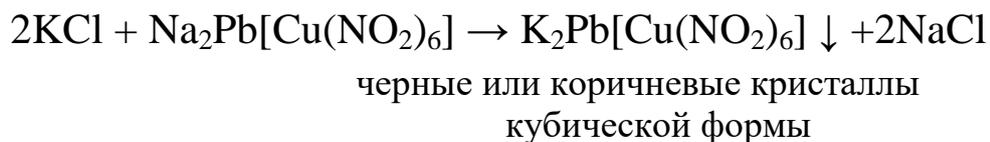
1. *Реактив – гексанитрокобальтат (III) натрия  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ .*



Для выполнения реакции необходим свежеприготовленный раствор гексанитрокобальтата (III) натрия, так как при хранении реактив разлагается с выделением ионов  $Co^{+2}$ , имеющих розовую окраску. Порозовевший раствор реактива не пригоден к употреблению.

К 2-3 каплям раствора соли  $K^+$  прибавьте 3-4 капли реактива, охладите и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. Выпадает желтый кристаллический (но не аморфный) осадок.

2. Микрориспаллоскопическая реакция. Реакив – тройной нитрит  $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ .



На предметное стекло нанесите каплю раствора соли  $K^+$  и выпарьте досуха. Поместите рядом каплю реактива и смешайте палочкой с сухим остатком. Рассмотрите форму и цвет кристаллов под микроскопом (рис. 2).

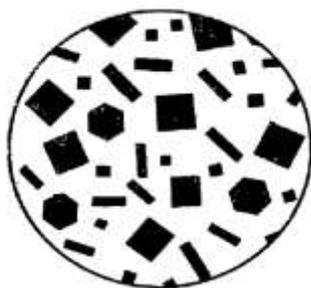


Рисунок 2. Кристаллы  $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$

### **Реакции катиона аммония $NH_4^+$**

Катион аммония  $NH_4^+$  не окрашивает водные растворы.

1. Реакив – щелочь  $NaOH$  или  $KOH$  и др.

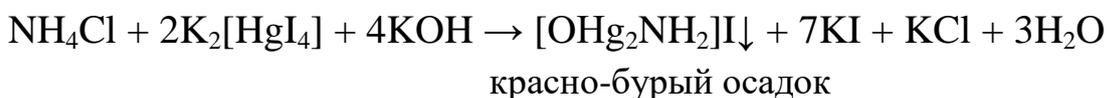


К 2-3 каплям раствора соли аммония в фарфоровом тигле прибавьте 3-4 капли 2н раствора щелочи, накройте тигель предметным стеклом, на внутреннюю сторону которого поместите влажные индикаторные бумажки – красную лакмусовую и фенолфталеиновую, нагрейте на водяной бане. Выделяющийся при этом газообразный аммиак взаимодействует с водой:



Образующееся основание окрашивает лакмусовую бумагу в синий цвет, а фенолфталеиновую – в малиновый.

2. Реакив Несслера – смесь  $K_2[HgI_4]$  и  $KOH$

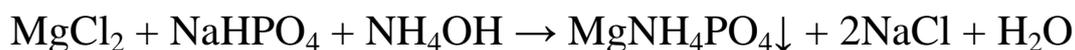


К одной капле разбавленного раствора соли аммония на предметном стекле прибавьте 2-3 капли реактива Несслера. Выполняя реакцию, обязательно действуйте избытком реактива, так как образующийся осадок растворим в солях аммония. От следов аммиака  $\text{NH}_3$  или иона  $\text{NH}_4^+$  красно-бурый осадок не выпадает, но раствор окрашивается в желтый или оранжевый цвет.

### ***Реакции катиона магния $\text{Mg}^{2+}$***

Катион  $\text{Mg}^{2+}$  не окрашивает водные растворы.

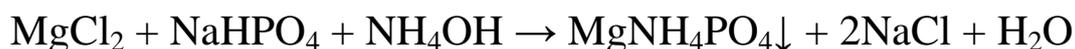
*1. Реактив – гидрофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$*



белый кристаллический осадок

К 2-3 каплям раствора соли магния прибавьте 2 капли раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 4 капли реактива  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Затем добавляйте 2н  $\text{NH}_4\text{OH}$  до щелочной реакции на лакмус (или до появления запаха аммиака), перемешивая раствор палочкой после добавления каждой капли реактива. Из разбавленных растворов осадок выпадает не сразу. Появление его можно ускорить взбалтыванием или потиранием палочкой о стенки пробирки. Иногда дают раствору постоять 15-20 мин.

*2. Микрорекристаллоскопическая реакция. Реактив тот же – гидрофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$*



бесцветные кристаллы  
в форме снежинок

На предметное стекло нанесите каплю раствора соли  $\text{Mg}^{2+}$ , упарьте досуха, охладите, добавьте 1 кап.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 1 кап.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1 кап.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , смешайте и потрите стеклянной палочкой. Рассмотрите кристаллы под микроскопом (рис. 3).

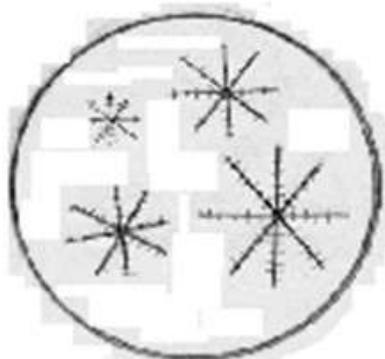
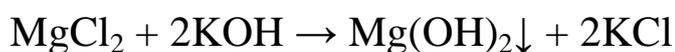


Рисунок 3. Кристаллы  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$

3. Реактив – щелочь  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$



белый аморфный осадок

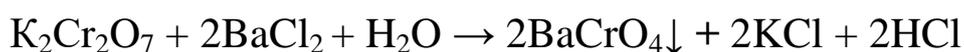
К 2-3 каплям соли магния добавьте 2-3 капли гидроксида калия или натрия и наблюдайте выпадение белого аморфного осадка гидроксида магния.

### Вторая аналитическая группа катионов

#### *Реакции катиона бария $\text{Ba}^{2+}$*

Катион  $\text{Ba}^{2+}$  не окрашивает водные растворы.

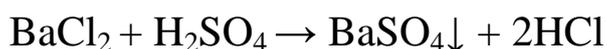
1. Реактив – дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



жёлтый кристаллический осадок

К 2-3 каплям раствора соли бария прибавьте 1-3 капли раствора ацетата натрия и 2-3 капли раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

2. Реактив – серная кислота и растворимые сульфаты



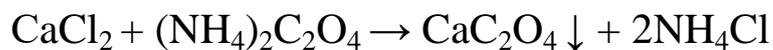
белый мелкокристаллический осадок,  
нерастворимый в конц. кислотах и щелочах

К 2-3 каплям раствора соли  $\text{Ba}^{2+}$  прибавьте столько же серной кислоты или раствора сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Убедитесь, что сульфат бария не растворим в кислотах и щелочах.

### ***Реакции катиона кальция $\text{Ca}^{2+}$***

Катион  $\text{Ca}^{2+}$  не окрашивает водные растворы.

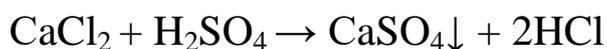
1. *Реактив – оксалат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$*



белый мелкокристаллический осадок

К 1-2 каплям раствора соли кальция прибавьте столько же оксалата аммония. Осадок растворим в минеральных кислотах, но нерастворим в уксусной кислоте. Нагревание способствует быстрому осаждению оксалата кальция.

2. *Микрокристаллоскопическая реакция. Реактив –  $\text{H}_2\text{SO}_4$*



игельчатые кристаллы, собранные в пучки

К капле раствора соли  $\text{Ca}^{2+}$  на предметном стекле прибавьте каплю 2н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и упарьте до появления каймы по краю капли. Рассмотрите игельчатые кристаллы гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , собранные в пучки (рис. 4). Кристаллы сульфатов бария и стронция имеют другую форму.



Рисунок 4. Кристаллы  $\text{CaSO}_4$

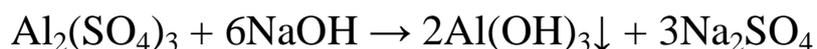
### ***Третья аналитическая группа катионов***

#### ***Реакции катиона алюминия $\text{Al}^{3+}$***

Катион  $\text{Al}^{3+}$  не окрашивает водные растворы.

1. *Реакция последовательного осаждения. Реактив –  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$*

К 3-4 каплям раствора соли алюминия прибавьте 1-2 капли 2н  $\text{NaOH}$ .



белый аморфный осадок

К образовавшемуся осадку  $\text{Al}(\text{OH})_3$  добавьте избыток 6н  $\text{NaOH}$  до полного его растворения



Раствор

К полученному раствору гидроксокомплекса добавьте 1 микрошпатель кристаллического  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , нагрейте до кипения, резко охладите. Выпадает белый хлопьевидный осадок.



белый осадок

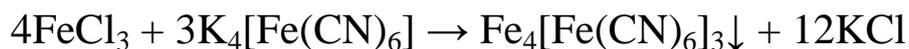
*2. Капельная реакция с ализарином.* На фильтровальную бумагу нанесите каплю раствора соли алюминия и 1-2 мин. подержите над открытой склянкой с концентрированным аммиаком. На получившееся водянистое пятно гидроксида алюминия нанесите каплю спиртового раствора ализарина и снова обработайте аммиаком. Ало-красное пятно алюминиевого лака (т.е. ализарата алюминия) указывает на наличие ионов  $\text{Al}^{3+}$  в растворе.

При получении фиолетовой окраски обработать уксусной кислотой, снова подержать над склянкой с  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

### ***Реакции катиона железа $\text{Fe}^{+3}$***

Катион железа окрашивает водные растворы в желтый или красновато-бурый цвет.

*1. Реактив –гексацианоферрат (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (желтая кровавая соль)*

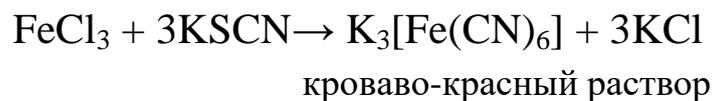


тёмно-синий осадок

(берлинская лазурь)

К 1-2 каплям раствора соли железа прибавьте столько же 2н соляной кислоты и 2-3 капли раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

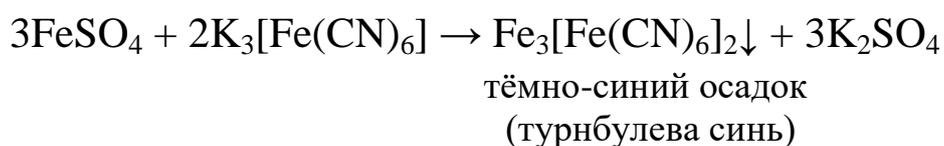
2. Реактив – тиоцианат (роданид) аммония  $NH_4SCN$  или калия  $KSCN$



### **Реакции катиона железа $Fe^{2+}$**

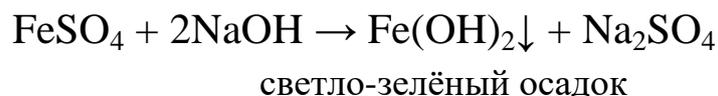
Катион  $Fe^{2+}$  окрашивает водные растворы в бледно-зеленый цвет.

1. Реактив – гексацианоферрат (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$  (красная кровяная соль)

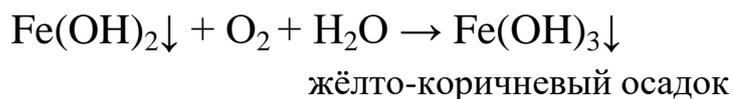


Несколько кристалликов  $FeSO_4$  растворите в 1-2 каплях дистиллированной воды, прибавьте 1-2 капли  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

2. Реактив – щелочь  $NaOH$  или  $KOH$



Светло-зелёный осадок гидроксида железа (II) окисляется кислородом воздуха до жёлто-коричневого гидроксида железа (III).



### **Реакции катиона марганца $Mn^{2+}$**

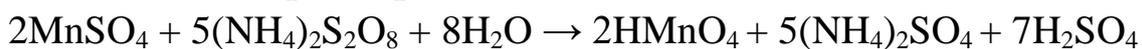
Соли марганца розового цвета, водные растворы бесцветны.

1. Реактив – диоксид свинца  $PbO_2$



К 1-2 микрошпателям  $PbO_2$  прибавьте 10 капель 2N  $HNO_3$  и 1-2 капли раствора  $MnSO_4$ , нагрейте на спиртовке до кипения. Малиновая окраска раствора  $HMnO_4$  становится ясной после отстаивания или центрифугирования избытка  $PbO_2$ .

2. Реактив – персульфат аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$

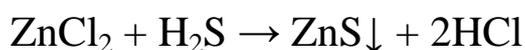


К 4-5 микрошпателям персульфата аммония прибавьте 1 мл 2н  $HNO_3$  и 6-8 капель  $AgNO_3$ , нагрейте до кипения. В горячую смесь внесите стеклянную палочку, смоченную раствором  $MnSO_4$ . Раствор должен окраситься в малиновый цвет вследствие образования  $HMnO_4$ .

### Реакции катиона $Zn^{2+}$

Катион  $Zn^{2+}$  не окрашивает водные растворы.

1. Реактив – сероводород  $H_2S$



белый аморфный осадок

К 1-2 каплям соли прибавьте 1-2 капли раствора  $K_2S$  или сероводородной воды. Осадок разделите на две пробирки: в одну пробирку прибавьте 2н  $CH_3COOH$ , в другую – 2н  $HCl$ . Сульфид цинка нерастворим в  $CH_3COOH$ , но растворим в  $HCl$ .

2. Микрорисаллоскопическая реакция. Реактив – тетрацианомеркурат (II) аммония  $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ .

Поместите на предметное стекло каплю раствора соли цинка, подкисленного уксусной кислотой, прибавьте каплю реактива и рассмотрите под микроскопом бесцветные кристаллы  $Zn[Hg(SCN)_4]$  (рис. 5).

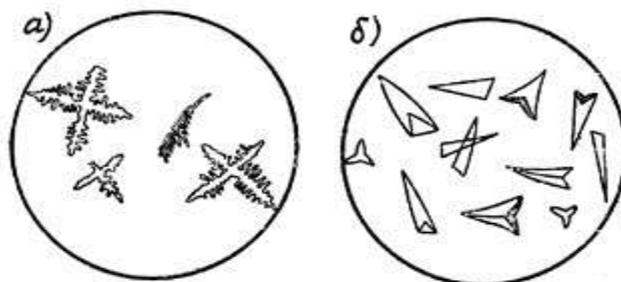
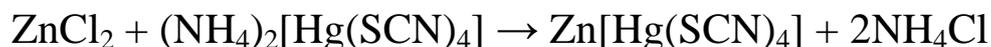
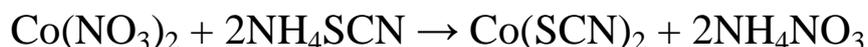


Рисунок 5. Кристаллы  $Zn[Hg(SCN)_4]$ , выпадающие в присутствии:  $CH_3COOH$  (а) и неорганических кислот (б)

### **Реакции катиона $Co^{2+}$**

Катион  $Co^{2+}$  окрашивает водные растворы в розовый цвет.

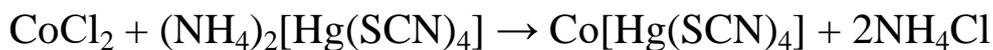
1. Реактив – тиоционат (роданид) аммония  $NH_4SCN$



синий раствор

К 2-3 каплям раствора соли кобальта прибавьте 1-2 капли насыщенного раствора тиоцианата аммония и добавьте 5-6 капель амилового спирта. Ион  $[Co(SCN)_4]^{2-}$  окрашивает спиртовый слой в интенсивно синий цвет.

2. Микрористаллоскопическая реакция. Реактив – тетра-тиоцианомеркурат (II) аммония  $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$



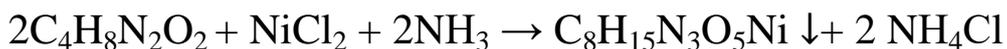
синие кристаллы

Поместите на предметное стекло каплю раствора соли кобальта, прибавьте каплю тетратиоцианомеркурата(II)аммония  $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ . Под микроскопом рассмотрите ярко-синие кристаллы  $Co[Hg(SCN)_4]$ .

### **Реакции катиона $Ni^{2+}$**

Катион  $Ni^{2+}$  окрашивает водные растворы в зелёный цвет.

1. Реактив – диметилглиоксим  $C_4H_8N_2O_2$  (реактив Чугаева)



ало-красный осадок

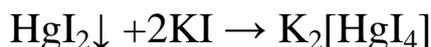
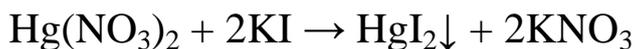
К 2-3 каплям  $Ni^{2+}$  прибавьте 3-5 капель 25%  $NH_4OH$  и 2-3 капли 1% раствора диметилглиоксима. Образуется ало-красный осадок диметилглиоксимата никеля, нерастворимый в минеральных кислотах.

## Четвёртая аналитическая группа катионов

### **Реакции катиона ртути (II) $\text{Hg}^{2+}$**

Катион  $\text{Hg}^{2+}$  растворы не окрашивает. Все соли  $\text{Hg}^{2+}$  очень ядовиты!

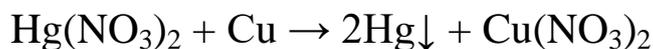
#### *1. Реактив – йодид калия KI*



Раствор

К 4-5 каплям раствора соли  $\text{Hg}^{2+}$  прибавьте сначала 1-2 капли раствора йодида калия, а затем его избыток. Йодид калия осаждает  $\text{Hg}^{2+}$  в виде оранжево-красного йодида ртути (II)  $\text{HgI}_2$ , растворимого в избытке йодида калия с образованием комплексного соединения. Убедитесь, что образующийся осадок йодида ртути  $\text{HgI}_2$  растворяется в избытке реактива.

*2. Восстановление  $\text{Hg}^{2+}$  до металлической ртути.* Более активные металлы вытесняют ртуть из ее соединений:



амальгама ртути

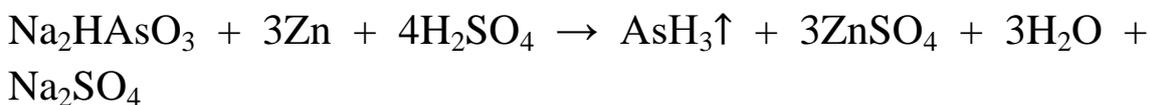
На очищенную медную пластинку (или монету) нанести каплю раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Наблюдайте появление серого пятна металлической ртути. Если протереть поверхность пластинки фильтровальной бумагой, то пятно станет блестящим. Использованную монету поместите в сосуд с водой.

### **Реакции ионов мышьяка $\text{As}^{3+}$ ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) или $\text{As}^{5+}$ ( $\text{AsO}_4^{3-}$ )**

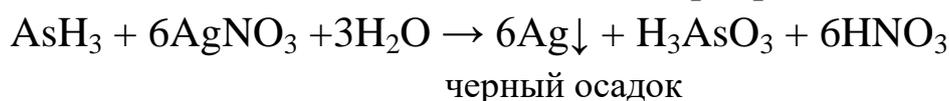
Работа с соединениями мышьяка требует особой осторожности, так как они очень ядовиты!

Мышьяк (III) образует в растворах арсенит-ионы  $\text{AsO}_3^{3-}$ , а мышьяк (V) – арсенат-ион  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Оба они не окрашивают водные растворы. В кислой среде они превращаются в катионы  $\text{As}^{3+}$  и  $\text{As}^{5+}$ .

*Реакция получения мышьяковистого водорода.* Атомарный водород, получающийся при действии разбавленной кислоты на цинк, восстанавливает  $\text{As}^{5+}$  и  $\text{As}^{3+}$  до мышьяковистого водорода  $\text{AsH}_3$ :



Газообразный  $\text{AsH}_3$  восстанавливает нитрат серебра с выделением темного осадка свободного серебра:



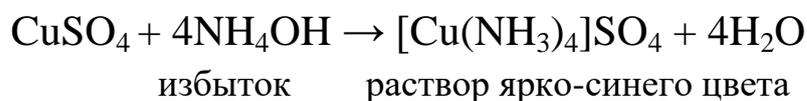
Эту весьма чувствительную реакцию используют для обнаружения следов мышьяка в биологических и сельскохозяйственных объектах.

В пробирку налейте разбавленную (1:4) серную кислоту, поместите в нее кусочек цинка. Внесите в пробирку 1-2 капли исследуемого раствора. Накройте отверстие пробирки фильтровальной бумагой, пропитанной концентрированным раствором  $\text{AgNO}_3$ . Появление на бумаге желтого постепенно чернеющего пятна указывает на наличие ионов мышьяка.

### ***Реакции катиона меди $\text{Cu}^{2+}$***

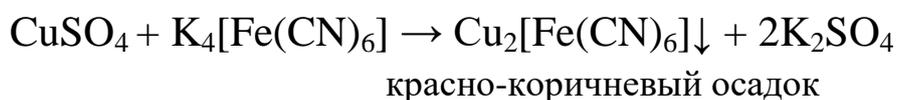
Катион  $\text{Cu}^{2+}$  окрашивает водные растворы в голубой цвет.

*1. Реактив – конц. раствор аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$*



Конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  образует с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  комплексный ион и раствор окрашивается в ярко-синий цвет. К 4-5 каплям раствора соли  $\text{Cu}^{2+}$  прибавьте несколько капель конц. раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  до полного растворения осадка.

*2. Реактив – гексацианоферрат (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (желтая кровавая соль)*



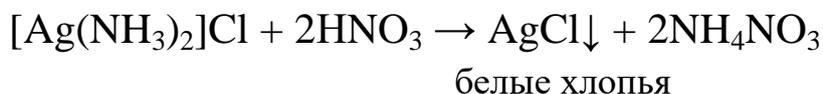
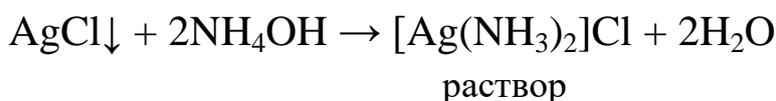
К 2-3 каплям раствора  $\text{CuSO}_4$  прибавить 2-3 капли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , наблюдать образование красно-коричневого осадка.

### Пятая аналитическая группа катионов

#### Реакции катиона серебра $\text{Ag}^+$

Катион  $\text{Ag}^+$  не окрашивает водные растворы.

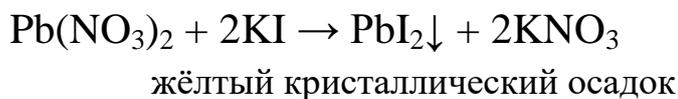
1. *Реакция последовательного осаждения:* к 4-5 каплям раствора соли серебра прибавьте 2-3 капли 2н  $\text{HCl}$ ; образовавшийся белый творожистый осадок хлорида серебра растворите в 25%-ном  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; к полученному раствору аммиаката серебра каплями прибавьте концентрированную  $\text{HNO}_3$  до кислой реакции среды по лакмусу. Образуются белые хлопья хлорида серебра.



#### Реакции катиона свинца $\text{Pb}^{2+}$

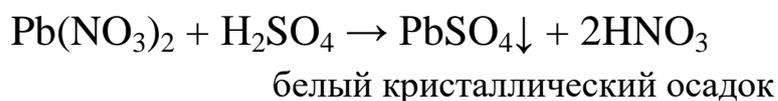
Катионы  $\text{Pb}^{2+}$  не окрашивают водные растворы.

1. *Реактив – йодид калия  $\text{KI}$*



К 4-5 каплям раствора соли свинца (II) прибавьте столько же капель раствора йодида калия. Выпавший осадок растворите в 2н  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при нагревании. При медленном охлаждении раствора образуются золотисто-желтые чешуйки йодида свинца.

2. *Реактив – серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$*

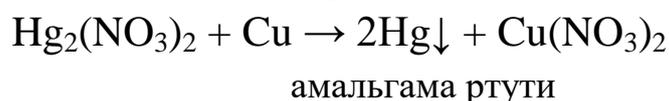


К 1-2 каплям раствора соли свинца (II) прибавьте столько же капель 2н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Образовавшийся белый кристаллический осадок растворим в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и щелочах.

### ***Реакции катиона ртути (I) Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>***

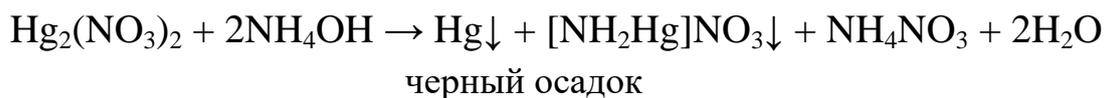
Катион Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> не окрашивает водные растворы, растворы ядовиты! Соединения ртути (I) содержат группировку -Hg-Hg-. Соли ртути (I) имеют строение: O<sub>3</sub>N-Hg-Hg-NO<sub>3</sub> или Cl-Hg-Hg-Cl. При их диссоциации получается сложный ион Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, в котором ртуть формально однозарядна.

1. Восстановление Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> до металлической ртути. Более активные металлы вытесняют ртуть из ее соединений:



На очищенную медную пластинку (или монетку) нанести каплю раствора Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Наблюдается появление серого пятна металлической ртути. Если протереть поверхность пластинки фильтровальной бумагой, то пятно станет блестящим. Исползованную монету поместить в сосуд с водой.

2. Реактив – гидроксид аммония NH<sub>4</sub>OH выделяет из растворов солей Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> черный осадок металлической ртути:



Для проведения реакции к 4-5 каплям раствора нитрата ртути Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> прибавьте 3-4 капли NH<sub>4</sub>OH.

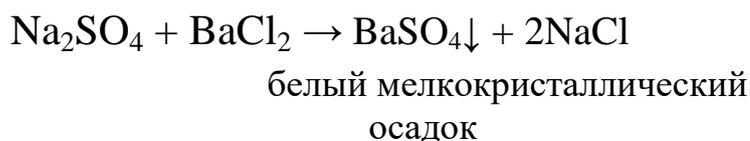
## ***Этап 2. Выполнение аналитических реакций анионов***

### **Первая аналитическая группа анионов**

#### ***Реакции сульфат-иона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>***

Анион SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> не окрашивает водные растворы. Большинство сульфатов хорошо растворимы в воде, но сульфаты бария, кальция, стронция и свинца малорастворимы в ней.

1. Реактив – хлорид бария  $BaCl_2$

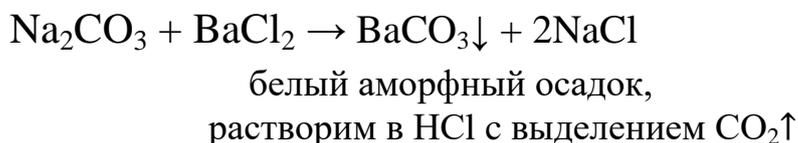


К 4-5 каплям раствора сульфата натрия прибавьте 2-3 капли реактива. Убедитесь, что осадок  $BaSO_4$  не растворяется в кислотах и щелочах.

**Реакция карбонат-иона  $CO_3^{2-}$**

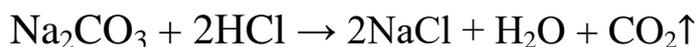
Анион  $CO_3^{2-}$  не окрашивает водные растворы.

1. Реактив – хлорид бария  $BaCl_2$

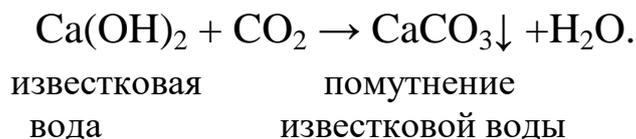


К 5-6 каплям раствора карбоната натрия прибавьте 3-4 капли хлорида бария. К полученному осадку прибавьте 3-4 капли 2н  $HCl$ . Наблюдайте растворение осадка с выделением пузырьков газа.

2. Реактив – кислота (соляная, уксусная или любая другая)



а) К 5-6 каплям раствора карбоната натрия прибавьте 5-6 капель 2н  $HCl$ . Наблюдайте выделение пузырьков  $CO_2$ . Если отверстие пробирки сразу же закрыть пробкой с пипеткой, заполненной раствором известковой воды  $Ca(OH)_2$ , то произойдет ее помутнение.

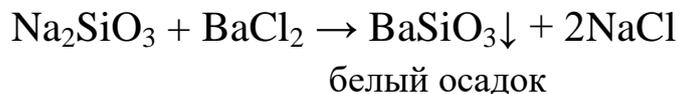


б) Возьмите 8-10 микрошпателей любого карбоната, прилейте несколько капель 2н  $HCl$ . Реакция сопровождается вспениванием и шипением (реакция геологов).

### **Реакции силикат-иона $\text{SiO}_3^{2-}$**

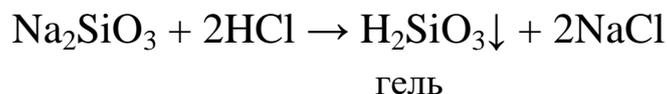
Анион  $\text{SiO}_3^{2-}$  не окрашивает водные растворы. Растворимы в воде силикаты натрия и калия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ).

1. Реактив – хлорид бария  $\text{BaCl}_2$



К 5-6 каплям раствора силиката натрия прибавьте 3-4 капли хлорида бария. К полученному белому осадку прибавьте 3-4 капли 2н  $\text{HCl}$ , наблюдайте образование студнеобразного геля –  $\text{H}_2\text{SiO}_3\downarrow$  (кремниевой кислоты).

2. Разбавленные кислоты вытесняют из силикатов гель (студень) кремневых кислот:

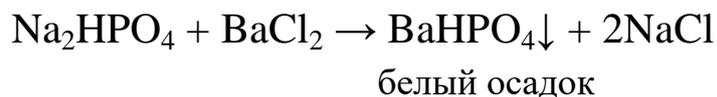


К 5-6 каплям раствора силиката натрия прибавьте 3-4 капли соляной кислоты, наблюдайте образование прозрачного студнеобразного осадка (геля). При действии избытком кислоты на разбавленный раствор силиката получается золь, т.е. коллоидный раствор кремневых кислот, и осадок (гель) не выпадает.

### **Реакции фосфат-ионов $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$**

Фосфат-ионы не окрашивают водные растворы. Для изучения реакций фосфат-ионов пользуются раствором гидрофосфата натрия.

1. Реактив – хлорид бария  $\text{BaCl}_2$



К 2-3 каплям гидрофосфата натрия прибавьте столько же хлорида бария. К полученному осадку прибавьте 3-4 капли 2н  $\text{HCl}$  – осадок растворится без видимого эффекта.

2. Реактив – молибденовая жидкость, т.е. раствор молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  в азотной кислоте, образует с данными

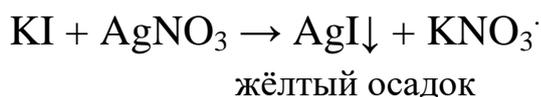


полного растворения, затем добавьте концентрированной азотной кислоты, наблюдайте помутнение раствора.

### **Реакции йодид-иона I<sup>-</sup>**

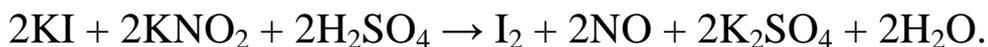
Анион I<sup>-</sup> не окрашивает водные растворы. Из йодидов не растворимы в воде: AgI, PbI<sub>2</sub>, CuI<sub>2</sub>, HgI<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub>.

1. Реактив – нитрат серебра AgNO<sub>3</sub>



К 2-3 каплям йодида калия прибавьте столько же раствора нитрата серебра. Образуется светло-желтый осадок йодида серебра.

2. Реактив – нитрит натрия NaNO<sub>2</sub> или калия KNO<sub>2</sub>

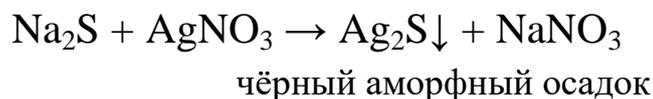


Выделившийся йод обнаруживается по посинению крахмала или окрашиванию бензола в сиреневый цвет.

К 1-2 каплям раствора йодида калия прибавьте столько же раствора нитрита калия KNO<sub>2</sub>. Подкислите 2н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, разбавьте до половины пробирки водой, разделите на 2 части. К одной части прибавьте 5-6 капель раствора крахмала, наблюдайте посинение. К другой части добавьте 8-10 капель бензола, наблюдайте образование двух слоев, один из которых (верхний) окрашен в сиреневый цвет.

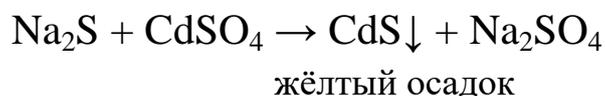
### **Реакции сульфид-иона S<sup>2-</sup>**

1. Реактив – нитрат серебра AgNO<sub>3</sub>



К 2-3 каплям сульфида натрия прибавить столько же нитрата серебра, образуется черный аморфный осадок сульфида серебра.

2. Реактив – сульфат кадмия CdSO<sub>4</sub>



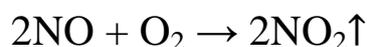
Смешайте по 2-3 капли растворов сульфата кадмия и сульфида натрия. Образуется ярко-жёлтый осадок сульфида кадмия.

### Третья аналитическая группа анионов

#### **Реакции нитрат-иона $\text{NO}_3^-$**

Анион  $\text{NO}_3^-$  не окрашивает водные растворы. Большинство нитратов растворимо в воде. Открывают его с помощью реакций окисления-восстановления.

##### *1. Реакция с медью и серной кислотой*



оранжево-бурый газ

К 2-3 каплям раствора нитрата добавьте 1-2 капли концентрированной серной кислоты, кусочек меди и нагрейте на водяной бане. Анион  $\text{NO}_3^-$  восстанавливается металлической медью в присутствии серной кислоты до оксида азота (II), который на воздухе окисляется до оранжево-бурого оксида азота (IV). Оранжево-бурая окраска  $\text{NO}_2$  хорошо заметна на белом фоне.

*2. Реактив – дифениламин  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  окисляется ионом  $\text{NO}_3^-$  до продукта, имеющего темно-синюю окраску. К 3-4 каплям раствора  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  в концентрированной серной кислоте на предметном стекле прибавьте палочкой очень немного раствора нитрата натрия.*

#### **Реакции нитрит-иона $\text{NO}_2^-$**

Анион  $\text{NO}_2^-$  не окрашивает водные растворы. Нитриты хорошо растворимы в воде; нитрит серебра растворяется при нагревании.

##### *1. Реактив – йодид калия KI*



синяя окраска раствора

К 2-3 каплям раствора нитрита калия прибавьте столько же 2н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2-3 капли раствора йодида калия, разбавьте до половины пробирки водой, разделите на две части. К одной части добавьте 8-10 капель бензола, наблюдайте образование 2 слоев, один из которых (верхний) окрашивается в сиреневый цвет. К другой части добавьте раствор крахмала, наблюдайте посинение.

2. *Реактив – дифениламин  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$* : 1 каплю раствора нитрита калия или нитрита натрия нанесите на предметное стекло, прибавьте 1 каплю дифениламина. Появляется темно-синее окрашивание.

### **Этап 3. Анализ простой соли**

#### **1. Испытание соли на растворимость**

Испытайте соль на растворимость в холодной и горячей воде. Если соль в воде не растворяется, проверьте растворимость её в кислотах: 2н  $\text{HCl}$ , 2н  $\text{HNO}_3$ , конц.  $\text{HCl}$ , конц.  $\text{HNO}_3$ , царской водке, растворе аммиака. Если в этих растворителях соль не растворяется, то следует провести плавление с содой.

Если при растворении соли в кислоте выделяется газ, то подумайте, о наличии какого аниона это говорит.

#### **2. Обнаружение катиона**

Часть анализируемой соли растворите в 1,5-2 мл растворителя, определите группу искомого катиона следующим образом:

1. *Испытание на катионы подгруппы серебра 5 группы*: к 3 каплям А.Р. прибавьте 2 капли 2н  $\text{HCl}$ ; если образуется белый осадок, открывайте  $\text{Pb}^{2+}$ , или  $\text{Hg}_2^{2+}$ , или  $\text{Ag}^+$  аналитическими реакциями.

2. *Испытание на  $\text{Cu}^{2+}$  специфической реакцией*.

3. *Испытание на катионы 3 группы*: если при действии  $\text{HCl}$  осадок не образуется и катион  $\text{Cu}^{2+}$  не обнаружен, то к 3

каплям А.Р. прибавьте р-р  $\text{NH}_4\text{OH}$  до щелочной реакции, по 4-5 капель растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , нагрейте; выпадение осадка указывает на присутствие катионов 3 группы; проведите аналитические реакции на каждый катион 3 группы.

4. *Испытание на катионы 2 группы:* если осадок от действия  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  не выпадает, то к 3 каплям А.Р. прибавьте 2н  $\text{NH}_4\text{OH}$  до щелочной реакции, по 4-5 капель растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , нагрейте; выпадение осадка указывает на присутствие катионов 2 группы; проведите аналитические реакции на каждый катион 2 группы (начинайте с  $\text{Ba}^{2+}$ ).

5. *Испытание на катионы 1 группы:* если осадок не образовался от действия карбоната аммония, то проведите аналитические реакции на каждый катион 1 группы. Открытие начинайте с  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

### **3. Обнаружение аниона**

#### **1. Обнаружение аниона из анализируемого раствора**

Если в А.Р. обнаружен катион  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  или  $\text{NH}_4^+$ , то открытие аниона следует производить из А.Р.

1. *Испытание на анионы 1 группы:* к 2-3 каплям А.Р. добавьте 2 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ . Образование осадка говорит о наличии в А.Р. аниона 1 группы. К полученному осадку прибавьте 4-5 капель 2н  $\text{HCl}$ . По отношению осадка к кислоте можно сделать предварительные выводы. Проведите аналитические реакции на все анионы 1 группы.

2. *Испытание на анионы 2 группы:* если 1 группа анионов не обнаружена, то к 2-3 каплям А.Р. добавьте 2н  $\text{HNO}_3$  и 1 каплю  $\text{AgNO}_3$ . Выпадение осадка говорит о наличии в А.Р. аниона 2 группы. Обратите внимание на цвет осадка. Проведите аналитические реакции на соответствующие анионы.

3. *Испытание на анионы 3 группы:* если анионы 1 и 2 групп не обнаружены, то к 1 капле А.Р. на предметном стекле добавьте 1 каплю дифениламина. Если синее окрашивание, то открывайте сначала  $\text{NO}_2^-$ , а затем  $\text{NO}_3^-$  частными реакциями.

## II. Обнаружение аниона из содовой вытяжки

Если в А.Р. обнаружен катион 4,3,2 групп или магний, то сначала проанализируйте сухую соль на присутствие  $\text{CO}_3^{2-}$ , а затем приготовьте содовую вытяжку. Для этого 5-10 микрошпателей анализируемого вещества в тигле смешайте с 10-20 микрошпателями безводного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , прибавьте 2-3 мл дистиллированной воды, нагрейте, кипятите при перемешивании минут пять, прибавляя по мере испарения воду; смесь перелейте в пробирку, отцентрифугируйте, осадок отбросьте, центрифугат нейтрализуйте концентрированной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до  $\text{pH}=7$  (проверить по универсальной индикаторной бумаге).

1. *Испытание на анионы 1 группы:* к 2-3 каплям нейтральной вытяжки добавьте 2 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ , образование осадка указывает на присутствие аниона 1 группы, который открывайте аналитическими реакциями.

2. *Испытание на анионы 2 группы:* если при добавлении раствора  $\text{BaCl}_2$ , осадок не образуется, то к 2 каплям нейтральной содовой вытяжки добавьте 2 капли 2н  $\text{HNO}_3$  и 1 каплю раствора  $\text{AgNO}_3$ ; выпадение осадка указывает на присутствие аниона 2 группы, который открывается аналитическими реакциями.

3. *Испытание на анионы 3 группы:* если от действия хлорида бария и нитрата серебра осадки не образуются, то следует аналитическими реакциями открывать ионы  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  (в нейтральной содовой вытяжке). Открытие начинайте с  $\text{NO}_2^-$ .

### *Вопросы для самоконтроля*

1. Почему при систематическом ходе анализа пяти групп катионы I группы анализируются в последнюю очередь?

2. На смесь катионов I группы подействовали щелочью. Выделился газ, вызвавший изменения окраски фенолфталеиновой бумажки. На присутствие какого или каких ионов это указывает?

3. Почему при анализе катионов I группы обязательно нужно соблюдать следующую последовательность:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ?

4. Почему ион  $\text{Mg}^{2+}$  следует открывать после удаления II группы катионов?

5. Почему при анализе катионов II группы первым следует проверить ион  $\text{Ba}^{2+}$ ?

6. При действии раствора серной кислоты на А.Р. образовался белый мелкокристаллический осадок, нерастворимый ни в кислотах, ни в щелочах. На наличие какого иона в А.Р. это указывает?

7. На смесь катионов 1,2,3 групп подействовали сульфидом аммония в присутствии хлорида аммония и гидроксида аммония. Какие катионы останутся в растворе?

8. На смесь катионов 1,2,3 групп подействовали сульфидом аммония. Какие катионы окажутся в осадке?

9. После добавления к А.Р., содержащему катионы 3 группы, сульфида аммония получен белый осадок. Какие предположения о его составе можно сделать?

10. После добавления к А.Р., содержащему катионы 3 группы, сульфида аммония, получен черный осадок. Какие предположения о его составе можно сделать?

11. После добавления к А.Р., содержащему катионы 3 группы, сульфида аммония получен осадок телесного цвета. Какие предположения о составе можно сделать?

12. На смесь катионов цинка и железа подействовали избытком щелочи. Каким будет цвет и состав осадка? Какие ионы останутся в растворе?

13. На смесь катионов марганца и алюминия подействовали избытком щелочи. Каким будет цвет и состав осадка? Какие ионы останутся в растворе?

## Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации)

Метод относится к титриметрическому (объемному) анализу. Титриметрический анализ основан на точном измерении объема раствора реактива, затраченного на реакцию с раствором определяемого компонента.

### **Основные понятия в объемном анализе:**

1. *Концентрации растворов* в объемном анализе принято выражать двумя способами:

- чаще всего через «нормальность» (*молярная концентрация эквивалентов,  $C_n$* ): число эквивалентов вещества в 1 л раствора. Наиболее применимы децинормальные – 0,1н и сантинормальные – 0,01н.

- «*титр раствора*» – это масса вещества в граммах, которая содержится в 1 мл раствора (г/мл). Численно эту концентрацию выражают в единицах, включающих четыре значащих цифры после последнего нуля.

2. *Раствор титранта (титрованный раствор; титрант)* – это раствор, титр (концентрация) которого известен.

3. *Анализируемый раствор* – раствор, концентрация которого (масса анализируемого вещества) неизвестна.

4. *Титрование* – процесс постепенного приливания раствора титранта к раствору анализируемого вещества.

5. *Стандартные (приготовленные) растворы* – это титрованные растворы, полученные из точной навески вещества, которую растворяют в мерной колбе определенной вместимости.

6. *Нормали – стандартные вещества* – это вещества, из которых готовят стандартные растворы. Эти вещества должны удовлетворять следующим нормам:

- вещество должно быть химически чистым;

- оно должно быть устойчивым при длительном хранении как в твердом виде, так и в растворе;
- состав вещества должен строго соответствовать определенной формуле.

7. *Фиксанал (стандарт-титр)* – это запаянное в стеклянной ампуле вещество в количестве, необходимом для приготовления 1 л точно 0,1н или 0,01н раствора. Такие ампулы изготавливают в промышленных условиях.

8. *Точка эквивалентности* – это момент окончания реакции, когда титрование прекращают. Согласно закону эквивалентов при титровании употребляют не избыток реактива, а количество его, химически эквивалентное определяемому веществу, т.е. точно соответствующее уравнению реакции. Обычно *точку эквивалентности* определяют с помощью индикаторов или физико-химическими методами.

### ***Способы, приёмы и методы титриметрического анализа:***

#### ***1. Способы титрования***

1. *Способ пипетирования* (от слова «пипетка»). Суть: навеску А.В. растворяют в мерной колбе. Водой объем доводят до метки и для анализа пипеткой берут определенные (так называемые «аликвотные») порции анализируемого раствора.

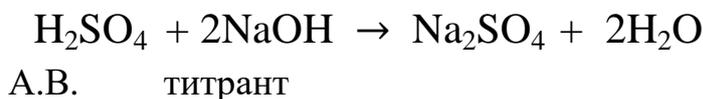
*Например:* в мерной колбе объемом 100 мл приготовлен 0,1 н раствор серной кислоты. При аликвоте 10 мл этого раствора будет достаточно для проведения 10 титрований.

2. *Способ отдельных навесок.* Суть: каждую навеску А.В. растворяют в произвольном объеме воды и титруют весь полученный раствор. Данный способ более трудоемок, т.к. для каждого титрования нужно производить повторные взвешивания А.В. (брать навеску).

## II. Приёмы титрования

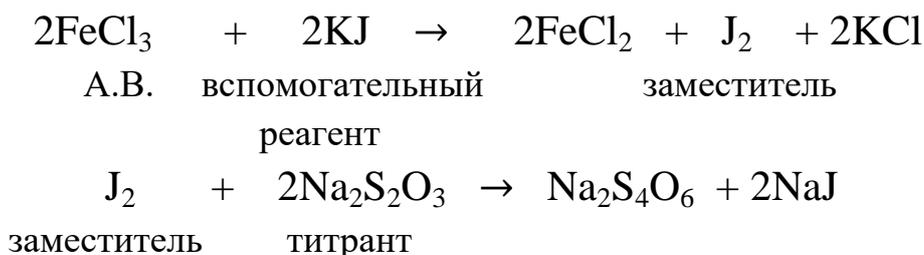
1. *Прямое титрование*: титрант непосредственно в процессе титрования реагирует с анализируемым веществом.

*Пример:*



2. *Косвенное (заместительное) титрование*: к А.Р. добавляют раствор вспомогательного реагента, который вступает в реакцию с А.В. Новое вещество, называемое заместителем, оттитровывается титрантом, т.е. титрант непосредственно с А.В. не взаимодействует.

*Пример:*



3. *Обратное титрование*: к анализируемому раствору добавляют избыток раствора вспомогательного реагента (точно известной концентрации), часть которого вступает в реакцию с А.В., а остаток оттитровывается титрантом.

*Пример:*



Обязательные условия такого титрования: объём добавляемого вспомогательного реагента должен измеряться точной мерной посудой (пипетка, бюретка, мерная колба); раствор вспомогательного реагента должен иметь точную концентрацию, т.е. должен быть стандартизованным.

### III. Методы титриметрического анализа

Различаются по типу химических реакций:

1. *Реакции обмена* (в растворах – это реакции ионного обмена).
2. *Окислительно-восстановительные реакции.*
3. *Реакции, протекающие с образованием комплексных соединений.*

В химическом анализе (качественном и количественном) все эти реакции используются в том случае, если сопровождаются каким-либо внешним эффектом.

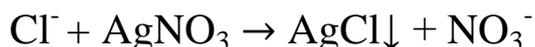
Реакции ионного обмена лежат в основе 2-х титриметрических методов:

1. *Методы кислотно-основного титрования (метод нейтрализации)* основан на реакции между кислотами и основаниями, точнее на реакции между ионами  $H^+$  и  $OH^-$ :



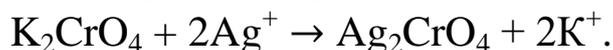
2. *Методы осадительного титрования:* определяемый элемент, взаимодействуя с титрованным (рабочим) раствором, может осаждаться в виде малорастворимого соединения.

*Пример:* определение  $Cl^-$



А.В. титрант

В присутствии индикатора  $K_2CrO_4$ , когда все ионы  $Cl^-$  будут связаны, лишняя (избыточная) капля титранта  $AgNO_3$  вызовет появление кирпично-красного осадка  $Ag_2CrO_4$ :



*Методы окислительно-восстановительного титрования:* титрант – окислитель или восстановитель взаимодействует с А.В., обладающим также окислительно-восстановительными свойствами.

*Методы комплексонометрического титрования:* определение А.В. основано на образовании мало ионизирующихся комплексных ионов (или молекул).

## *Лабораторная работа № 2.*

### Определение массы серной кислоты в растворе

#### ***Цель работы:***

1. Определить массу и концентрацию серной кислоты в растворе методом алкалометрии.

2. Изучить методы кислотно-основного титрования.

***Оборудование:*** штатив с бюреткой, пипетка объёмом 10 мл, конические колбы для титрования объёмом 100 мл – 3 шт., мерные колбы объёмом 100 мл – 3 шт., резиновая груша, воронка, техно-химические и аналитические весы, бюкс для взвешивания, шпатель.

***Реактивы:*** 0,1н KOH,  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  крист., 1н  $H_2SO_4$ , индикатор фенолфталеин.

***Сущность метода:*** Взаимодействие катионов  $H^+$  с анионами  $OH^-$ , завершающееся образованием малодиссоциированных молекул воды:



Кислотно-основное титрование относится к методам нейтрализации, различают два метода:

1. *Ацидиметрия* (ацидиметрическое титрование);
2. *Алкалометрия* (алкалометрическое титрование).

В основе такого деления лежит природа титранта (рабочего раствора): раствор щелочи в методе алкалометрии и кислоты – в ацидиметрии.

#### ***Суть и особенности метода алкалометрии:***

***Титрант*** – щелочь, концентрация раствора которой должна быть точно известна, но в силу ряда химических свойств щелочи, её концентрация не является постоянной. Щелочи очень гигроскопичны (поглощают влагу), взаимодействуют с кислотными оксидами (в воздухе есть  $CO_2$ ,  $SO_2$ ); с кислотами (в воздухе есть  $H_2S$ ).

Стандартизация щелочи проводится по щавелевой кислоте  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , из которой готовят стандартный раствор. Для его приготовления берут точную навеску стандартного вещества, взвешивание проводят на аналитических весах. Ошибка при взятии навески может сказаться на результатах анализа.

Анализируемые вещества (объекты анализа) – кислоты, соли сильных кислот и слабых оснований.

Кислотно-основные индикаторы для фиксации точки эквивалентности, в основном фенолфталеин.

Применение метода: определение кислотности продуктов, анализ минеральных удобрений, почв и др.

### **Методика выполнения работы**

#### *1. Приготовление стандартного раствора*

**Задача:** приготовить 100 мл 0,1н стандартного раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  из  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Решение:**

Эквивалентная масса щавелевой кислоты:

$$\text{Э} (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \text{M}/\text{основность} = 126/2 = 63 \text{ г/моль-экв.}$$

Масса навески щавелевой кислоты:

$$m_{\text{нав}} = C_{\text{н}} \cdot \text{Э} \cdot V_{(\text{л})} = 0,1 \cdot 0,63 \cdot 0,1 = 0,63 \text{ г.}$$

Взять навеску массой 0,63 г по способу «разности» данные записать в таблицу (табл. 3):

Таблица 3

#### Результаты взвешивания

Технические весы	Аналитические весы
$m_{\text{бюкса}} =$ (г)	$m_{\text{бюкса}} + \text{вещество} =$ (г)
$m_{\text{бюкса}} + \text{вещество} =$ (г)	$m_{\text{бюкса}} + \text{остатки} =$ (г)
	<hr/>
	$m_{\text{нав}} = m_{\text{бюкса}} + \text{вещество} -$
	$- m_{\text{бюкса}} + \text{остатки}$ (г)

Навеску растворить в половине объема колбы, затем довести объем дистиллированной водой до метки по нижнему краю мениска, перемешать. Рассчитать *титр* и *нормальность* приготовленного раствора (2,3):

$$T_{\text{ст.р-ра}} = m_{\text{нав}} / V, \quad (2)$$

$$C_{\text{Нст р-ра}} = T_{\text{ст.р-ра}} \cdot 1000 / \text{Э} (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}), \quad (3)$$

где  $T_{\text{ст.р-ра}}$  – титр стандартного раствора, г/мл;

$m_{\text{нав}}$  – масса навески, г;

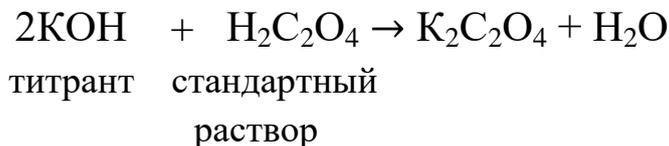
$V$  – объём, мл;

$C_{\text{Нст р-ра}}$  – молярная концентрация эквивалентов стандартного раствора (нормальность), моль-экв/л;

$\text{Э}$  – эквивалентная масса, г/моль-экв.

## 2. Стандартизация раствора титранта КОН по стандартному раствору $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Достигается это путем титрования, в результате которого осуществляется химическая реакция:



Перед началом титрования заполнить бюретку раствором титранта.

В колбу для титрования внести 10 мл (*аликвоту*) стандартного раствора, добавить 2 капли индикатора фенолфтаleine, который в кислой среде не имеет окраски (бесцветный раствор).

Титровать, добавляя в колбу для титрования раствор КОН из бюретки при постоянном перемешивании, до появления слабо-розовой окраски раствора, не исчезающей в течение 1 мин.

Таким образом провести не менее 3-х титрований, записать данные в таблицу (табл. 4).

Таблица 4

## Результаты титрования стандартного раствора

№п/п	V <sub>КОН</sub> , мл	V <sub>ст.р-ра</sub> , мл	Примечание
1			Индикатор – фенол-фталеин. Титруем до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течении 1 мин.
2			
3			
	V <sub>КОН(ср)</sub> =		

*Условие:* результаты должны иметь схожесть, отличие между минимальным и максимальным значениями не должно быть более 0,1 мл.

По правилу пропорциональности рассчитать нормальность щелочи (4,5):

$$C_{\text{н ст.р-ра}} / C_{\text{н КОН}} = V_{\text{КОН}} / V_{\text{ст.р-ра}}, \text{ следовательно (4)}$$

$$C_{\text{н КОН (практ)}} = C_{\text{н ст.р-ра}} \cdot V_{\text{ст.р-ра}} / V_{\text{КОН (ср)}}, \quad (5)$$

где  $C_{\text{н ст.р-ра}}$  – молярная концентрация эквивалента стандартного раствора (нормальность), моль-экв/л;

$C_{\text{н КОН}}$  – молярная концентрация эквивалента КОН (нормальность), моль-экв/л;

$V_{\text{КОН}}$  – объём КОН, мл;

$V_{\text{ст. р-ра}}$  – объём стандартного раствора, мл;

$C_{\text{н КОН (практ)}}$  – практическая молярная концентрация эквивалентов КОН (нормальность), моль-экв/л;

$V_{\text{КОН (ср)}}$  – средний объём КОН, мл.

### 3. Решение задачи: определение граммowego содержания серной кислоты в 100 мл раствора

Довести содержимое мерной колбы объёмом 100 мл дистиллированной водой до риски, перемешать. В колбу для титрования внести аликвоту (10 мл) раствора задачи, доба-

вить 1-2 капли фенолфталеина, провести титрование и записать данные в таблицу (табл.5).

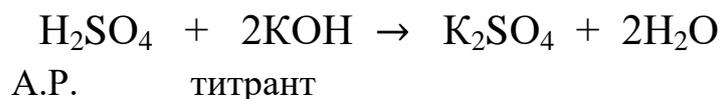


Таблица 5

Результаты титрования раствора серной кислоты

№п/п	V <sub>КОН</sub> , мл	V <sub>задачи</sub> , мл	Примечание
1			Индикатор – фенолфталеин. Титруем до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течении 1 мин.
2			
3			
	V <sub>КОН(ср)</sub> =		

Рассчитать среднее значение титранта, пошедшего на титрование анализируемого раствора серной кислоты.

Выполнить расчёт двумя методами:

а) *Расчёт через концентрацию А.Р. (анализируемого раствора) по правилу пропорциональности.*

Расчет концентрации серной кислоты по правилу пропорциональности (6):

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{практ.})} = V_{\text{КОН} (\text{ср})} \cdot C_{\text{Н КОН} (\text{практ.})} / V_{\text{задачи}}, \quad (6)$$

где  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{практ.})}$  – практическая молярная концентрация эквивалентов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (нормальность), моль-экв/л;

$V_{\text{КОН} (\text{ср})}$  – средний объём КОН, мл;

$C_{\text{Н КОН} (\text{практ.})}$  – практическая молярная концентрация эквивалентов КОН (нормальность), моль-экв/л;

$V_{\text{задачи}}$  – объём  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , мл.

Расчет массы серной кислоты (7):

$$m_{\text{нав}} = C_{\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{практ.})} \cdot \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{(\text{л})}, \quad (7)$$

где  $m_{\text{нав}}$  – масса навески, г;

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  (практ.) – практическая молярная концентрация эквивалента  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (нормальность), моль-экв/л;

$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  – эквивалентная масса  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , г/моль-экв;

$V$  – объём раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , л.

б) *Расчёт через титр титранта по определяемому компоненту (8).*

$$T_{\text{KOH}/\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{практ.}) = C_{\text{KOH}} (\text{практ.}) \cdot \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} / 1000, \quad (8)$$

где  $T_{\text{KOH}/\text{H}_2\text{SO}_4}$  (практ.) – практический титр титранта KOH по анализируемому раствору  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

$C_{\text{KOH}}$  (практ.) – практическая молярная концентрация эквивалента KOH (нормальность), моль-экв/л;

$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  – эквивалентная масса  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , г/моль-экв.

Расчет массы серной кислоты (9):

$$m = T_{\text{KOH}/\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{практ.}) \cdot V_{\text{KOH}(\text{ср})} \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}}}, \quad (9)$$

где  $T_{\text{KOH}/\text{H}_2\text{SO}_4}$  (практ.) – практический титр титранта KOH по анализируемому раствору  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

$V_{\text{KOH}(\text{ср})}$  – средний объём KOH, мл;

$V_{\text{колбы}}$  – объём мерной колбы, мл;

$V_{\text{пипетки}}$  – объём пипетки, мл;

### *Вопросы для самоконтроля*

1. Как определяется точка эквивалентности в методах кислотно-основного титрования?
2. Как рассчитывается титр титранта по определяемому компоненту?
3. Какие объекты можно исследовать методом «алкалиметрия»?
4. Для чего используют стандартные растворы?
5. Какие требования предъявляются к стандартным веществам?
6. Какие индикаторы используют в методах кислотно-основного титрования?

## Окислительно-восстановительные методы титриметрического анализа

В основе метода лежат окислительно-восстановительные реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов. В зависимости от природы применяемого рабочего раствора (титранта) существует следующая классификация методов:

1. Перманганатометрия – титрант  $\text{KMnO}_4$ ;
2. Йодометрия – титрант №1  $\text{I}_2$ , титрант №2  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;
3. Хроматометрия – титрант  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Направление окислительно-восстановительных реакций зависит от многих факторов, необходимо создание и поддержание определенных условий, в частности, реакции среды, например, если титрант окислитель  $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ , то в зависимости от реакции среды возможно восстановление  $\text{Mn}^{+7}$  до с.о. +2, +4, и +6:

1. Кислая среда:  $\text{Mn}^{+7} + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$  (бесцветный раствор);
2. Нейтральная среда:  $\text{Mn}^{+7} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+4}$  (осадок  $\text{MnO}_2$  коричневого цвета);
3. Щелочная среда:  $\text{Mn}^{+7} + 1\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+6}$  (зелёный раствор соли  $\text{K}_2\text{Mn}^{+6}\text{O}_4$ ).

*Расчет эквивалентных масс:* следует учитывать количество электронов, отдаваемых восстановителем или принимаемых окислителем (10):

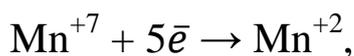
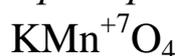
$$\mathcal{E} = \frac{M}{n \bar{e}}, \quad (10)$$

где  $\mathcal{E}$  – эквивалентная масса окислителя или восстановителя, г/моль-экв.;

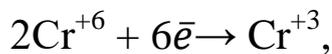
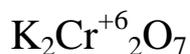
$M$  – молярная масса окислителя или восстановителя, г/моль (прил. 2, табл.6);

$n \bar{e}$  – количество электронов, принятых или отданных одной молекулой.

*Пример:*



следовательно:  $\mathcal{E}(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4) / 5\bar{e}$ ;



следовательно:  $\mathcal{E}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / 6\bar{e}$ .

### **Лабораторная работа № 3. Определение содержания железа (II) в технической соли Мора**

#### ***Цель работы:***

1. Определить процентное содержание железа (II) в технической соли  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}^{+2}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (соль Мора).
2. Изучить метод окислительно-восстановительного титрования – перманганатометрия.

***Оборудование:*** штатив с бюреткой, пипетка объёмом 10 мл, конические колбы для титрования объёмом 100 мл – 3 шт., мерная колба объёмом 100 мл – 1 шт., резиновая груша, воронка, мерный цилиндр, бюкс для взвешивания, шпатель, техно-химические и аналитические весы, электрическая плитка.

***Реактивы:*** 0,05н  $\text{KMnO}_4$ , 2н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , фиксанал  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}^{+2}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  крист.

***Сущность метода:*** перманганатометрией можно определять количественный состав *веществ-восстановителей* прямым титрованием, так как титрант  $\text{KMnO}_4$  – *окислитель*, при этом титрование проводится в кислой среде. Этот метод не требует индикатора, точку эквивалентности устанавливают по изменению окраски самого титранта, избыточная капля титранта окрашивает титруемый раствор в светло-малиновый цвет.

Особенности приготовления раствора  $\text{KMnO}_4$ : раствор перманганата обладает сильной окислительной способностью, в связи с чем в первые дни после его приготовления происходит изменение концентрации. Поэтому этот раствор готовят заранее (не менее, чем за 7-10 дней до применения). Стандартизация раствора титранта проводится по раствору  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (щавелевой кислоты) или  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (оксалата аммония).

### **Методика выполнения работы**

#### *1. Приготовление стандартного раствора*

*Задача:* приготовить 100 мл 0,05н стандартного раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  из стандарт-титра (фиксанала). Концентрация стандарт-титра 0,1н.

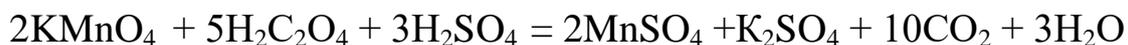
*Решение:*

Есть 2 варианта приготовления стандартного раствора согласно правилу пропорциональности:

*Вариант 1.* Растворить содержимое ампулы в мерной колбе объёмом 1 литр. Для приготовления раствора заданной концентрации (0,05н) нужно 50 мл 0,1н раствора внести пипеткой в мерную колбу на 100 мл и разбавить дистиллированной водой (до риски).

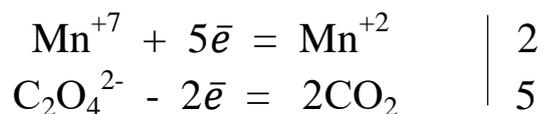
*Вариант 2.* Содержимое ампулы растворить в мерной колбе на 2 литра.

#### *2. Стандартизация раствора титранта $\text{KMnO}_4$ по стандартному раствору $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$*



титрант      ст.р-р      среда      (б/цв.)

(фиолетовый)



В колбу для титрования внести пипеткой 10 мл стандартного раствора, 10 мл 2н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагреть содержимое колбы на электрической плитке до появления первых пу-

зырьков  $\text{CO}_2$  ( $\sim 70^\circ\text{C}$ ), титровать горячий раствор до появления светло-малиновой окраски раствора, не исчезающей в течение 1 мин. Первые капли титранта добавлять медленно, тщательно перемешивая. Записать данные в таблицу (табл.6).

Таблица 6

Результаты титрования стандартного раствора

№п/п	$V_{\text{KMnO}_4}$ , мл	$V_{\text{ст.р-ра}}$ , мл	Примечание
1			Титровать горячий раствор до светло-малиновой окраски.
2			
3			
	$V_{\text{KMnO}_4}$ (ср)		

По правилу пропорциональности рассчитать нормальность раствора  $\text{KMnO}_4$  (11):

$$C_{\text{нKMnO}_4 (\text{практ.})} = C_{\text{нст.р-ра}} \cdot V_{\text{ст.р-ра}} / V_{\text{KMnO}_4 (\text{ср})}, \quad (11)$$

где  $C_{\text{нKMnO}_4 (\text{практ.})}$  – практическая молярная концентрация эквивалентов  $\text{KMnO}_4$  (нормальность), моль-экв/л;

$C_{\text{нст.р-ра}}$  – молярная концентрация эквивалентов стандартного раствора (нормальность), моль-экв/л;

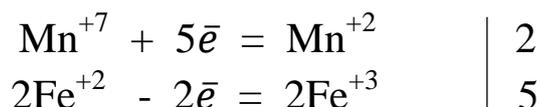
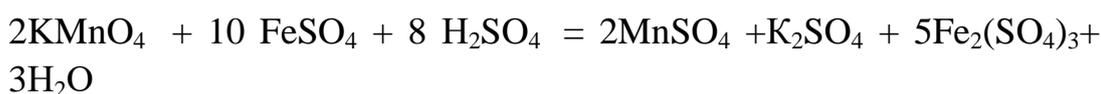
$V_{\text{ст. р-ра}}$  – объём стандартного раствора, мл;

$V_{\text{KMnO}_4 (\text{ср})}$  – средний объём  $\text{KMnO}_4$ , мл.

3. Приготовление  $\sim 0,05\text{н}$  раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}^{+2}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (соль Мора).

Задача: приготовить 100 мл  $\sim 0,05\text{н}$  раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}^{+2}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Решение:



Эта реакция протекает при титровании. На основании этого уравнения сделаем расчет навески соли Мора, необходимой для приготовления 100 мл 0,05 н раствора.

При расчёте эквивалентной массы соли Мора молярную массу делим на  $1\bar{e}$ , так как в молекуле  $\text{FeSO}_4$  1 атом Fe:

$$\bar{E}_{\text{соли Мора}} = M / 1\bar{e} = 392 / 1 = 392 \text{ г/моль-экв.}$$

Масса соли Мора:

$$m_{\text{соли Мора}} = C_{\text{н}} \cdot \bar{E} \cdot V_{(\text{л})} = 0,05 \cdot 392 \cdot 0,1 = 1,96 \text{ г.}$$

Для приготовления раствора взять навеску по «разности» массой примерно 2 г, результаты взвешивания записать в таблицу (табл.7).

Таблица 7

#### Результаты взвешивания

Технические весы	Аналитические весы
$m_{\text{бюкса}} =$ (г)	$m_{\text{бюкса} + \text{вещество}} =$ (г)
$m_{\text{бюкса} + \text{вещество}} =$ (г)	$m_{\text{бюкса} + \text{остатки}} =$ (г)
	$m_{\text{нав}} = m_{\text{бюкса} + \text{вещество}} - m_{\text{бюкса} + \text{остатки}}$ (г)

Навеску растворить в мерной колбе объёмом 100 мл непосредственно перед анализом раствора, так как двухвалентное железо может окисляться до трёхвалентного кислородом воздуха.

#### 4. Решение задачи: определение процентного содержания железа (II) в технической соли Мора

В колбу для титрования внести аликвоту (10 мл) раствора задачи, добавить 10 мл 2н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Титровать до слабо-малиновой окраски, не нагревая анализируемый раствор. Экспериментальные данные записать в таблицу (табл.8).

Таблица 8

#### Результаты титрования раствора соли Мора

№п/п	$V_{\text{KMnO}_4}$ , мл	$V_{\text{задачи (А.Р.)}$ , мл	Примечание
1			Титровать до слабо-малиновой окраски.
2			
3			
	$V_{\text{KMnO}_4}$ (ср)		

Рассчитать процентное содержание железа (II) через титр титранта по определяемому компоненту.

1. *Расчет титра титранта по определяемому компоненту* (12):

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe (практ.)}} = C_{\text{нKMnO}_4 \text{ (практ.)}} \cdot \mathcal{E}_{\text{Fe}}/1000, \quad (12)$$

где  $T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe (практ.)}}$  – практический титр титранта по определяемому компоненту, г/мл;

$C_{\text{нKMnO}_4 \text{ (практ.)}}$  – практическая молярная концентрация эквивалентов  $\text{KMnO}_4$  (нормальность), моль-экв/л;

$\mathcal{E}_{\text{Fe}}$  – эквивалентная масса железа ( $\mathcal{E} = M / 1\bar{e}$ ), г/моль-экв.

2. *Расчёт массы железа* (13):

$$m_{\text{Fe}} = T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe (практ.)}} \cdot V_{\text{KMnO}_4 \text{ (ср)}} \cdot \frac{V_{\text{общ}}}{V_{\text{А.Р.}}}, \quad (13)$$

где  $m_{\text{Fe}}$  – масса железа, г;

$V_{\text{KMnO}_4 \text{ (ср)}}$  – средний объём  $\text{KMnO}_4$ , мл;

$V_{\text{общ}}$  – общий объём задачи (объём мерной колбы);

$V_{\text{А.Р.}}$  – объём анализируемого раствора, мл.

3. *Расчет %-ного содержания ( $\omega$ )  $\text{Fe}^{+2}$  в задаче* (14):

$$\omega = \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{нав}}} \cdot 100\%, \quad (14)$$

где  $\omega$  – массовая доля, %;

$m_{\text{нав}}$  – масса навески соли Мора.

### *Вопросы для самоконтроля*

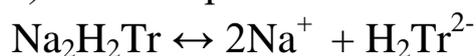
1. Какие реакции лежат в основе окислительно-восстановительных методов: перманганатометрия, йодометрия, хроматометрия?

2. Какие объекты можно анализировать окислительно-восстановительными методами?

3. Как определяют точку эквивалентности в перманганатометрии?

## Метод комплексонометрического титрования (трилонометрия)

Это группа методов, основанных на реакциях комплексообразования. Растворы титрантов называют *комплексонами*. В методе «трилонометрия» используют *трилон Б* (*комплексон III*), химическое название *этилендиамминтетраацетат натрия* (*ЭДТА*) – соль органической кислоты ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}$ ):



При взаимодействии аниона  $\text{H}_2\text{Tr}^{2-}$  с катионом металла ионы  $\text{H}^+$  в ацетат-анионе замещаются на ион металла.

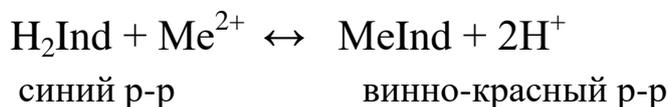
Например:



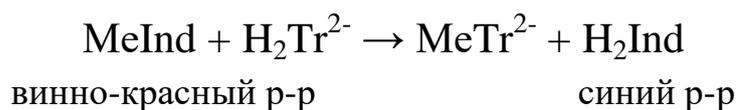
Суть реакции комплексообразования между ионами металла и трилоном Б: ионы металлов (катионы), имеющие на внешнем энергетическом уровне дефицит электронов и, соответственно, свободные электронные орбитали, выступают в качестве акцепторов электронов. Атомы азота в молекуле комплексона имеют три валентных электрона, связанных с тремя атомами углерода, неподелённая электронная пара азота проявляет донорные свойства. Между донором (атом азота) и акцептором (ион металла) устанавливается дополнительная связь по донорно-акцепторному механизму (донорно-акцепторная связь *хелатного типа*), образуется очень прочный *хелатный комплекс*. Такие комплексы с трилоном Б образуют около 40 катионов металлов.

Анализировать эти катионы металлов (Me) можно, используя *металл-индикаторы* – это органические красители, которые с катионами металлов образуют окрашенные комплексные соединения, которые имеют специфическую окраску в зависимости от катиона-металла. Например, *хромоген-чёрный* (эрихром) даёт окраску с ионами:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  (pH = 8-10). Это органическое соединение

(H<sub>2</sub>Ind), обладающее свойствами кислоты, хорошо растворяется в воде, образуя раствор синего цвета. При взаимодействии с катионами металлов образует довольно устойчивые комплексные соединения, окрашивающие раствор в винно-красный цвет:



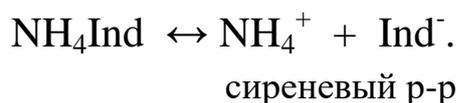
Реакция обратима, чтобы равновесие сдвинуть вправо, необходимо связать ионы H<sup>+</sup> с помощью аммиачно-буферной смеси (АБС): NH<sub>4</sub>OH+NH<sub>4</sub>Cl, позволяющей поддерживать рН=8-10. При добавлении к раствору с комплексом MeInd раствора трилона Б (H<sub>2</sub>Tr<sup>2-</sup>) образуется более прочный комплекс MeTr<sup>2-</sup>, при этом окраска раствора с винно-красной вновь меняется на синюю:



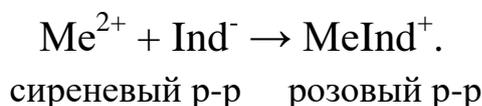
При титровании с хромогеном имеет место переход: винно-красный →фиолетовый→синий. Поэтому раствор титранта следует прибавлять осторожно, чтобы зафиксировать фиолетовую окраску, после чего добавлять титрант по каплям, тщательно перемешивая, чтобы не перетитровать.

Также широкое применение нашёл индикатор *мурексид* (аммонийная соль пурпурной кислоты NH<sub>4</sub>Ind). Этот индикатор образует окрашенные соединения с катионами металлов: Ca<sup>2+</sup> (рН =12); Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> (рН=8); Ag<sup>+</sup>, Pd<sup>2+</sup> (рН= 10).

В растворе мурексид, как соль, диссоциирована:



При взаимодействии с раствором, содержащим ион металла, образуется более стойкий комплекс MeTr<sup>2-</sup>, окрашивающий раствор в розовый цвет:





**Задача:** приготовить 100 мл 0,05н стандартного раствора  $MgSO_4$  из стандартного вещества  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ .

**Решение:**

Эквивалентная масса соли:

$$\mathcal{E}_{MgSO_4 \cdot 7H_2O} = M/2 = 246/2 = 123 \text{ г/моль-экв.}$$

Теоретическая масса соли:

$$m_{\text{нав(теор)}} = C_n \cdot \mathcal{E} \cdot V_{(л)} = 0,05 \cdot 123 \cdot 0,1 = 0,615 \text{ г.}$$

Для приготовления раствора взять навеску по «разности» массой примерно 0,62 г, результаты взвешивания записать в таблицу (табл.9).

Таблица 9

Результаты взвешивания

Технические весы	Аналитические весы
$m_{\text{бюкса}} = \quad \quad \quad (\text{г})$	$m_{\text{бюкса}} + \text{вещество} = \quad \quad \quad (\text{г})$
$m_{\text{бюкса}} + \text{вещество} = (\text{г})$	$m_{\text{бюкса}} + \text{остатки} = \quad \quad \quad (\text{г})$
	$m_{\text{нав (практ.)}} = m_{\text{бюкса}} + \text{вещество} -$
	$- m_{\text{бюкса}} + \text{остатки} (\text{г})$

Навеску растворить в половине объема колбы, далее довести объем дистиллированной водой до метки на колбе, перемешать.

Рассчитать титр и нормальность приготовленного раствора (15, 16):

$$T_{\text{ст.р-ра}} = m_{\text{нав (практ)}} / V, \quad (15)$$

где  $T_{\text{ст.р-ра}}$  – титр стандартного раствора, г/мл;

$m_{\text{нав (практ)}}$  – практическая масса навески, г;

$V$  – объём колбы, мл.

$$C_{\text{нст.р-ра}} = T_{\text{ст.р-ра}} \cdot 1000 / \mathcal{E}_{MgSO_4 \cdot 7H_2O}, \quad (16)$$

где  $C_{\text{нст.р-ра}}$  – молярная концентрация эквивалентов стандартного раствора (нормальность), моль-экв/л;

$\mathcal{E}_{MgSO_4 \cdot 7H_2O}$  – эквивалентная масса соли  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ .

## 2. Стандартизация раствора титранта трилона Б по стандартному раствору $MgSO_4$

В колбу для титрования налить: 50 мл дистиллированной  $H_2O$  (мерным цилиндром) + 5 мл АБС + 2-3 микрошпателя сухого индикатора хромогена + 10 мл стандартного раствора (пипеткой). Титровать от винно-красной окраски раствора к синей через фиолетовую, записать результаты в таблицу (табл.10).

Таблица 10

Результаты титрования стандартного раствора

№п/п	$V_{\text{трилон}}, \text{ мл}$	$V_{\text{ст.р-ра}}, \text{ мл}$	Примечание
1			Титровать из винно-красной окраски в синюю.
2			
3			
	$V_{\text{трилон(ср)}} =$		

По правилу пропорциональности рассчитать нормальность трилона Б (17):

$$C_{\text{Нтрилон (практ.)}} = C_{\text{Нст.р-ра}} \cdot V_{\text{ст.р-ра}} / V_{\text{трилон}}, \quad (17)$$

где  $C_{\text{Нтрилон (практ.)}}$  – практическая молярная концентрация эквивалентов трилона Б (нормальность), моль-экв/л;

$C_{\text{Нст.р-ра}}$  – молярная концентрация эквивалентов стандартного раствора (нормальность), моль-экв/л;

$V_{\text{ст.р-ра}}$  – объём стандартного раствора, мл;

$V_{\text{трилон}}$  – объём трилона Б, мл.

## 3. Приготовление анализируемого раствора смеси карбонатов кальция и магния

Для приготовления раствора взять навеску по «разности» массой примерно 0,3 г, результаты взвешивания записать в таблицу (табл.11).

## Результаты взвешивания

Технические весы	Аналитические весы
$m_{\text{бюкса}} = \quad (\text{г})$	$m_{\text{бюкса} + \text{вещество}} = \quad (\text{г})$
$m_{\text{бюкса} + \text{вещество}} = (\text{г})$	$m_{\text{бюкса} + \text{остатки}} = \quad (\text{г})$
	$m_{\text{нав (практ.)}} = m_{\text{бюкса} + \text{вещество}} -$
	$- m_{\text{бюкса} + \text{остатки}} (\text{г})$

Перенести навеску вещества в мерную колбу (100 мл), растворить в 10 мл 1н НСl, если вещество не растворилось, добавить несколько капель концентрированной НСl и нагреть раствор на плитке, затем охладить.

Только после полного растворения вещества довести объём колбы дистиллированной водой до метки на колбе, перемешать.

*4. Решение задачи: нахождение процентного содержания кальция и магния в смеси карбонатов*

Для определения содержания  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  (при их совместном присутствии) анализируемый раствор титруют с разными индикаторами. С индикатором хромогеном определяют объём, пошедший на титрование кальция и магния вместе, с мурексидом определяется только кальций, поэтому по разности объёмов, пошедших на титрование с хромогеном и мурексидом, можно определить объём, затраченный на титрование магния.

1. Титрование с хромогеном. В колбу для титрования набрать: 50 мл дистиллированной воды + 5 мл АБС + 2-3 микрошпателя хромогена + 10 мл а.р. При титровании с хромогеном определяют совместно  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Анализируемый раствор титровать из винно-красной окраски в синюю, экспериментальные данные записать в таблицу (табл.12).

Таблица 12

## Результаты титрования с хромогеном

№п/п	V <sub>трилон</sub> , МЛ	V <sub>задача</sub> , МЛ	Примечание
1			Титровать из винно-красной окраски в синнюю.
2			
3			
	V <sub>хртрилон(ср)</sub>		

2. Титрование с мурексидом (определение только Ca<sup>2+</sup>). В колбу для титрования набрать: 50 мл дистиллированной воды + 5 мл 20% КОН + 2-3 микрошпателя мурексида + 10 мл а.р. Титровать из розовой окраски в сиреневую. Записать данные в таблицу (табл. 13).

Таблица 13

## Результаты титрования с мурексидом

№п/п	V <sub>трилон</sub> , МЛ	V <sub>задача</sub> , МЛ	Примечание
1			Титровать из розовой окраски в сиреневую.
2			
3			
	V <sub>муртрилон(ср)</sub>		

После проведения анализа следует проанализировать результаты:

1. Если на титрование с хромогеном и мурексидом затрачены приблизительно одинаковые растворы титранта, то следует вывод: отсутствует магний.

2. Если на титрование с мурексидом затрачено незначительное количество титранта ( $\approx 1-2$  мл) – это могло быть обусловлено ошибочным восприятием цветовой окраски раствора, следовательно, отсутствует кальций.

Рассчитать процентное содержание Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в смеси карбонатов, используя для решения экспериментальные данные и пример задачи.

*Задача:* из образца смеси хлоридов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{BaCl}_2$  (т.о. – технический образец) массой 1 г приготовлено 200 мл анализируемого раствора. Определить процентное содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в анализируемом растворе, если при титровании с хромогеном на 15 мл а.р. расходуется 18 мл трилона Б и с мурексидом на 15 мл а.р. расходуется 8 мл трилона Б с концентрацией 0,05 н.

*Решение:*

1. Согласно теории метода, с хромогеном оттитровываются  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , а с мурексидом – только  $\text{Ca}^{2+}$ . Поэтому объём трилона Б, расходуемый на титрование  $\text{Ba}^{2+}$ , равен:

$$V_{\text{T(Ba)}} = V_{\text{T(хром)}} - V_{\text{T(мурек)}} = 18 - 8 = 10 \text{ мл.}$$

2. Расчет значений «титр титранта по определяемому компоненту» для  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ :

$$T_{\text{T/Ca}} = C_{\text{HT}} \cdot E_{\text{Ca}} / 1000 = 0,05 \cdot 20 / 1000 = 0,001000 \text{ г/мл;}$$

$$T_{\text{T/Ba}} = C_{\text{HT}} \cdot E_{\text{Ba}} / 1000 = 0,05 \cdot 68,5 / 1000 = 0,003425 \text{ г/мл;}$$

3. Расчёт массы элемента, содержащейся в 200 мл приготовленного раствора:

$$m_{\text{Ca}} = T_{\text{T/Ca}} \cdot V_{\text{T(мурек)}} \cdot V_{\text{р-ра}} / V_{\text{а.р}} = 0,001 \cdot 8 \cdot 200 / 15 = 0,1060 \text{ г}$$

$$m_{\text{Ba}} = T_{\text{T/Ba}} \cdot V_{\text{T(Ba)}} \cdot V_{\text{р-ра}} / V_{\text{а.р}} = 0,003425 \cdot 10 \cdot 200 / 15 = 0,4567 \text{ г}$$

4. Расчёт процентного содержания элементов в навеске смеси хлоридов:

$$\omega_{\text{Ca}} = m_{\text{Ca}} \cdot 100\% / m_{\text{т.о}} = 0,1060 \cdot 100 / 1 = 10,60\%$$

$$\omega_{\text{Ba}} = m_{\text{Ba}} \cdot 100\% / m_{\text{т.о}} = 0,4567 \cdot 100 / 1 = 45,67\%$$

Ответ:  $\omega_{\text{Ca}} = 10,60\%$ ,  $\omega_{\text{Ba}} = 45,67\%$ .

### *Вопросы для самоконтроля*

1. Какие индикаторы применяют в комплексометрии?
2. Что является объектом анализа в комплексометрии?
3. По какому механизму образуются связи металлов с комплексонами?
4. Для чего проводят стандартизацию титранта?

## Расчёты в объёмном анализе

*Концентрацией раствора* называется содержание растворенного вещества в определенной массе или определенном объеме раствора (или растворителя).

Наиболее часто используемые *способы выражения концентрации растворов*:

1. *Массовая доля растворенного вещества* (процентная концентрация) ( $\omega$ ) – отношение массы вещества к массе раствора, показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 100 граммах раствора (18):

$$\omega = m_{\text{вещества}} / m_{\text{раствора}} \cdot 100\% , \quad (18)$$

где  $\omega$  – массовая доля растворенного вещества, %;

$m_{\text{вещества}}$  – масса вещества, г;

$m_{\text{раствора}}$  – масса раствора, г.

2. *Молярная концентрация* ( $C_M$ ) – количество вещества (число молей) в 1 литре раствора (19):

$$C_M = n_{\text{вещества}} / V = m \cdot 1000 / M \cdot V, \quad (19)$$

где  $C_M$  – молярная концентрация, моль/л;

$n$  – число молей;

$V$  – объем раствора, мл.

$m$  – масса вещества, г;

$M$  – молярная масса вещества, г/моль (прил.3, табл.6)

3. *Молярная концентрация эквивалента* (нормальная концентрация, эквивалентная, нормальность) ( $C_H$ ) – показывает число моль-эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 литре раствора (20):

$$C_H = m \cdot 1000 / \mathcal{E} \cdot V, \quad (20)$$

где  $C_H$  – молярная концентрация эквивалента (нормальность), (моль-экв/л);

$m$  – масса вещества, г;

$\mathcal{E}$  – эквивалентная масса растворенного вещества, г/моль-экв;

$V$  – объем раствора, мл.

Эквивалентная масса ( $\mathcal{E}$ ) – масса 1 моль-эквивалент вещества. Эквивалентную массу рассчитывают по формулам (21-25):

$$\mathcal{E}_{\text{элемента}} = \frac{M}{\text{с.о.}} \quad (21)$$

$$\mathcal{E}_{\text{кислоты}} = \frac{M}{\text{основность}} \quad (22)$$

$$\mathcal{E}_{\text{основания}} = \frac{M}{\text{кислотность}} \quad (23)$$

$$\mathcal{E}_{\text{соли}} = \frac{M}{\sum \text{с.о. металла}} \quad (24)$$

$$\mathcal{E}_{\text{окислителя (восстановителя)}} = \frac{M}{n\bar{e}}, \quad (25)$$

где  $\mathcal{E}$  – эквивалентная масса, г/моль-экв;

$M$  – молярная масса, г/моль (прил.3, табл.6);

с.о. – степень окисления;

основность – число ионов водорода в кислоте;

кислотность – число гидроксильных групп в основании;

$n\bar{e}$  – число принятых (или отданных) электронов;

$\sum$  с.о. металла – суммарная степень окисления металла (степень окисления металла, умноженная на количество атомов металла в молекуле).

4. *Титр раствора* ( $T$ ) показывает количество грамм растворенного вещества, содержащееся в 1 мл раствора (26):

$$T = \frac{m}{V}, \quad (26)$$

где  $T$  – титр, г/мл;

$m$  – масса вещества, г;

$V$  – объем раствора, мл.

Также титр можно рассчитать через нормальную концентрацию (27):

$$T = \frac{C_n \cdot \mathcal{E}}{1000}, \quad (27)$$

где  $T$  – титр, г/мл;

$C_n$  – молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация, эквивалентная, нормальность), (моль-экв/л);

$\mathcal{E}$  – эквивалентная масса, г/моль-экв.

**Методы расчета в титриметрическом анализе.** Обработка результатов анализа возможна различными способами:

**1. Через титр титранта по определяемому компоненту**

*Титр титранта по определяемому компоненту* – это количество (г) анализируемого вещества, прореагировавшего с 1 мл титранта (28):

$$T_{\text{титранта} / \text{А.В.}} = C_{n\text{титранта}} \cdot \mathcal{E}_{\text{А.В.}} / 1000, \quad (28)$$

где  $T_{\text{титранта} / \text{А.В.}}$  – титр титранта по определяемому компоненту, г/мл;

$C_{n\text{титранта}}$  – молярная концентрация эквивалента титранта (нормальность), (моль-экв/л);

$\mathcal{E}_{\text{А.В.}}$  – эквивалентная масса определяемого компонента (анализируемого вещества), г/моль-экв.

Расчёт массы вещества через титр титранта по определяемому компоненту (29):

$$m = T_{\text{титранта} / \text{А.В.}} \cdot V_{\text{титранта}}, \quad (29)$$

где  $m$  – масса вещества, г;

$T_{\text{титранта} / \text{А.В.}}$  – титр титранта по определяемому компоненту, г/мл;

$V_{\text{титранта}}$  – объём титранта, мл.

**2. По правилу пропорциональности:** объёмы растворов титранта и анализируемого вещества обратно пропорциональны их нормальностям (30):

$$C_{N_{\text{титранта}}} \cdot V_{\text{титранта}} = C_{N_{\text{А.В.}}} \cdot V_{\text{А.В.}}, \quad (30)$$

где  $C_{N_{\text{титранта}}}$  – молярная концентрация эквивалента титранта (нормальность), (моль-экв/л);

$V_{\text{титранта}}$  – объём раствора, мл;

$C_{N_{\text{А.В.}}}$  – молярная концентрация эквивалента анализируемого вещества (нормальность), (моль-экв/л);

$V_{\text{А.В.}}$  – объём раствора анализируемого вещества, мл.

### 3. Через поправочный коэффициент

Поправочный коэффициент (К) – отношение практической концентрации раствора к теоретической (отношение практического титра к теоретическому) (31-33):

$$K = C_{N_{\text{практ}}} / C_{N_{\text{теор}}} \quad \text{или} \quad (31)$$

$$K = T_{\text{практ}} / T_{\text{теор}}, \quad \text{отсюда} \quad (32)$$

$$C_{N_{\text{практ}}} = K \cdot C_{N_{\text{теор}}}, \quad (33)$$

где К – коэффициент поправки;

$C_{N_{\text{практ}}}$  – практическая молярная концентрация эквивалента анализируемого вещества (нормальность), (моль-экв/л);

$C_{N_{\text{теор}}}$  – теоретическая молярная концентрация эквивалента анализируемого вещества (нормальность), (моль-экв/л);

$T_{\text{практ}}$  – практический титр, г/мл;

$T_{\text{теор}}$  – теоретический титр, г/мл.

Титриметрический анализ осуществляется в четыре стадии:

1. Приготовление стандартного раствора;
2. Приготовление титранта;
3. Стандартизация, т.е. установление точной концентрации титранта;
4. Нахождение содержания определяемого компонента в А.Р.

Рассмотрим, какие расчеты выполняются в каждой стадии анализа. Каждая стадия титриметрического анализа начинается с приготовления раствора: в первой стадии готовят

стандартный раствор, во второй – титрант, в третьей – А.Р. Чтобы приготовить раствор, надо рассчитать навеску растворяемого вещества, для чего в свою очередь надо знать, какой концентрации должен быть раствор и какой объем раствора требуется для анализа. В каждом методе титриметрического анализа принято пользоваться растворами определенной нормальности: в методе нейтрализации – децинормальными растворами (0,1н), в методе йодометрии – сантинормальными (0,01н), в методах перманганатометрии и комплексонометрии – пятисантинормальными (0,05н). Причем титрант, стандартный раствор и анализируемый раствор должны быть примерно одинаковой концентрации.

Раствор заданной концентрации можно приготовить также из стандарт-титра (фиксанала), представляющего собой ампулу с точно взвешенным количеством вещества. Чаще всего ампула содержит 0,1 часть эквивалентной массы вещества.

***Лабораторная работа № 5.***  
**Решение типовых задач**  
**по теме «Титриметрические методы анализа»**

***Цель работы:***

1. Изучить методы расчётов в титриметрическом анализе.
2. Приобрести навыки вычислений концентраций растворов, результатов титриметрического анализа.

***Методика выполнения работы***

1. Изучить теорию и записать формулы расчёта концентраций и методов расчёта в титриметрическом анализе.
2. Выполнить по вариантам задание 2 «Титриметрические методы анализа» (см. варианты заданий для самостоятельной работы). При решении задач уделить внимание пра-

вильному оформлению, обязательно записать дано, подробное решение и ответ, указать единицы измерения. Для нахождения молярной массы веществ использовать периодическую систему элементов Д.И. Менделеева (прил.2, табл.6).

### *Вопросы для самоконтроля*

1. Как рассчитывается титр титранта по определяемому компоненту?
2. Что такое титр?
3. Как рассчитывается процентное содержание определяемого компонента?
4. Что такое нормальность раствора?
5. Для чего в титриметрическом анализе используют правило пропорциональности?
6. Для чего в титриметрическом анализе используют поправочный коэффициент?
7. Как рассчитывается эквивалентная масса кислот, оснований, солей, оксидов?
8. Как рассчитывается эквивалентная масса веществ, обладающих окислительно-восстановительной активностью?
9. Чем практический титр отличается от теоретического?
10. Что такое стандартизация титранта?
11. Как рассчитывается масса вещества через титр титранта по определяемому компоненту?
12. Что такое процентная концентрация раствора?
13. Что такое молярная концентрация раствора?
14. Какую концентрацию используют в правиле пропорциональности?
15. Как связаны титр и нормальная концентрация раствора?
16. Как найти массу навески для приготовления стандартного раствора?
17. Как рассчитать эквивалентную массу йода в йодометрическом методе анализа?

## РАЗДЕЛ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### Введение в ФХМА. Стадии физико-химического анализа. Классификация методов

В качественном и количественном анализе широкое применение нашли физико-химические методы анализа (ФХМА). Они обладают многими достоинствами: быстрота, высокая чувствительность, возможность одновременного определения нескольких компонентов, автоматическая обработка результатов анализа.

*Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа* – методы, основанные на использовании зависимостей между измеряемыми физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом.

Наиболее широкое распространение получили три группы таких методов – *электрохимические, оптические и хроматографические*. Реже применяются, например, радиометрические, термические, масс-спектрометрические, кинетические, ультразвуковые и другие.

Для каждого из изучаемых методов необходимо изучить принципиальные особенности, достоинства и недостатки. Также необходимо знать метрологические характеристики, как погрешность, точность, воспроизводимость, правильность, верхние и нижние границы определения содержания, чувствительность. Для вывода о правильности результатов используют применение метода стандартных образцов, выполнение анализа другими методами, применение способа добавок.

*Погрешность результата* – различия между результатом единичных определений и истинным содержанием.

*Точность* – близость полученного в анализе результата к истинным значениям.

*Чувствительность анализа* – это изменение аналитического сигнала при изменении концентрации искомого вещества.

*Чувствительность и чистота реактивов.* Высокая чувствительность, избирательность и селективность физико-химических методов анализа позволяют устанавливать содержание в почве и растениях не только макро-, но и микроэлементов. Для анализа объекта на содержание микроэлементов первостепенное значение приобретает чистота используемых реактивов. Чистые вещества имеют одинаковый состав и проявляют одинаковые свойства независимо от происхождения и тем самым отличаются от смесей. Вещества, используемые в химических лабораториях, имеют различную чистоту.

Примеси, входящие в состав реактивов, принято разделять на три группы:

- микроконцентрации, к которым относят содержание примеси в пределах  $10^{-2}$ - $10^{-5}$  % (от 100000 до 100 частей на миллиард, или ppb);
- ультрамикроконцентрации, которым отвечает диапазон  $10^{-5}$ - $10^{-8}$  % (100-0,1 ppb);
- субмикроконцентрации, содержание  $10^{-8}$ - $10^{-11}$  % примеси (0,1-0,0001 ppb).

В первом случае обычно определяют количество примеси в микрограммах ( $1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$ ), во втором – в нанogramмах ( $1 \text{ нг} = 10^{-9} \text{ г}$ ), в третьем – в пикограммах ( $1 \text{ пг} = 10^{-12} \text{ г}$ ).

Реактивы, выпускавшиеся в нашей стране содержали не менее  $10^{-3}$  % посторонних веществ, при этом по содержанию примесей их квалифицировали как чистые (Ч), химически чистые (ХЧ) и чистые для анализа (ЧДА).

В последнее время установился термин следы, что соответствует количеству примесей  $10^{-1}$ - $10^{-3}$  %, микроследы –

$10^{-3}$ - $10^{-6}$  %; ультрамикроследы  $-10^{-6}$ - $10^{-9}$  % и субмикроследы – менее  $10^{-9}$  %.

По современной классификации особо чистых материалов вещества делят на три класса: А, В и С, которые, в свою очередь, делят на подклассы. Например, вещество подкласса А1 содержит 99,9% основного вещества, а подкласса А2 – 99,99%. Таким образом, цифра после буквы обозначает число девяток после запятой. Вещества класса В делят на четыре подкласса: 3, 4, 5 и 6 с содержанием примесей  $10^{-3}$ - $10^{-6}$ . Материалы класса С содержат  $10^{-7}$ - $10^{-10}$  % примесей, и их также подразделяют на четыре подкласса.

Классификация чистых веществ базируется на использовании для их анализа групп аналитических методов, различающихся чувствительностью. В класс А входят вещества, в которых можно непосредственно определять содержание основного компонента (основы), а примеси анализировать химическими методами. В классе В представлены вещества, в которых непосредственно определяют только примеси, причем спектральными или физико-химическими методами. Анализ же примесей в веществе класса С возможен лишь при помощи методов высшей чувствительности: электрических измерений, радиоактивационного, кинетического анализа и др.

Малые концентрации веществ также выражают в частях на 1 миллион (1 ч. на 1 млн = 1 ppm) или 1 миллиард (1 ч. на 1 млрд = 1 ppb) частей основного вещества; 1 ppm соответствует  $10^{-4}$  %, 1 ppb =  $10^{-7}$  %.

*Реализация любого физико-химического метода анализа включает ряд стадий:*

- 1) отбор проб (воды, почвы, растительности и т.д.);
- 2) консервация проб и их транспортировка (в образцы воды добавляют антисептик; образцы почвы и растений вы-

сушивают до воздушно-сухого состояния и упаковывают в специальные мешочки);

3) измерение контролируемого параметра лучше проводить параллельно с эталонными образцами, чтобы получить калибровочные графики;

4) оценка результатов измерений (рассчитываются случайные и систематические ошибки).

Каждая стадия анализа сопровождается потерями и загрязнениями, которые необходимо учитывать, выполняя контрольный опыт.

В аналитической практике *чувствительность* характеризуют по-разному. При определении малых концентраций наиболее часто приходится переводить исследуемое вещество в раствор и возможности каждой реакции характеризуются предельной концентрацией, ниже которой метод уже не дает положительного результата. Чувствительность можно характеризовать также минимумом, величина которого зависит от предельной концентрации, объема раствора и связанной с этим величиной предельного разбавления. Предельное разбавление показывает, при каком разбавлении данный элемент еще может быть обнаружен, и выражается отношением массы обнаруживаемого элемента к общей массе растворителя. Например, предельное разбавление 1:40 000 означает, что метод позволяет обнаруживать одну часть элемента в 40000 частях раствора.

**Математическая обработка** полученных данных подразумевает нахождение среднего значения из результатов параллельных определений, доверительного интервала для среднего значения и исключения измерений, содержащих грубые ошибки.

Любое измерение имеет свою определенную погрешность, связанную с точностью измерительной аппаратуры и особенностями метода. Кроме того, при выполнении анализа

возникают погрешности, связанные с отдельными операциями (пробоподготовка, концентрирование и др.). Все это приводит к тому, что получаемый экспериментально результат  $x$  отличается от истинного значения  $a$  на величину, называемую *погрешностью (ошибкой) анализа* (34):

$$\Delta x = x - a, \quad (34)$$

где  $\Delta x$  – погрешность анализа;

$x$  – экспериментальное значение величины;

$a$  – истинное значение величины.

Погрешности бывают *систематическими, случайными и грубыми*.

*Случайные погрешности* не могут быть устранены, но их влияние может быть учтено. Расчетам случайных погрешностей посвящен раздел математической теории ошибок – статистическая оценка результатов анализа.

*Систематические погрешности* вызывают однотипные (одного знака) отклонения от истинного значения и обусловлены постоянно действующими в одном направлении факторами. Например, недооценка влияния температуры, недостаточная чистота реактивов, инструментальные погрешности, недостаточно полное протекание реакции и др. Их можно выявить, исключить или внести соответствующие поправки. Например, путем сверки с эталонами, градуировкой посуды, параллельным проведением контрольных опытов и др.

*Грубые погрешности – промахи*, которые возникают при неверных расчетах, неправильных записях и т.п. Эти погрешности должны быть выявлены при обработке экспериментальных данных и отброшены, например, на основе использования, так называемого,  $3S$  критерия.

За истинное значение, по результатам анализа, принимается *среднее арифметическое* (35):

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta X_i, \quad (35)$$

где  $\bar{X}$  – среднее арифметическое значение;

$n$  – число измерений;

$\sum_{i=1}^n$  – математический оператор суммы;

$i$  – номер значения;

$\Delta X_i$  – величина разности результатов между  $i$ -значениями.

Иногда вместо среднего арифметического используют медиану:  $X_m$  – результат, относительно которого число данных с меньшим или большим значением одинаково (если имеется четное число результатов, то медиана – среднее из двух центральных чисел).

Дальнейшая математическая обработка результатов анализа заключается в нахождении *абсолютной случайной погрешности* (36):

$$\Delta X_i = X_i - \bar{X}, \quad (36)$$

где  $\Delta X_i$  – величина разности результатов между  $i$ -значениями;

$X_i$  – величина  $i$ -значения;

$\bar{X}$  – среднее арифметическое значение.

По формуле (37) рассчитывается *среднеквадратичное стандартное отклонение (дисперсия)*:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta X_i)^2}{n-1}}, \quad (37)$$

где  $S$  – среднеквадратичное стандартное отклонение (дисперсия);

$\sum_{i=1}^n$  – математический оператор суммы;

$n$  – число измерений;

$i$  – номер значения;

$\Delta X_i$  – величина разности результатов между  $i$ -значениями.

Далее рассчитывают *относительное стандартное отклонение* (38):

$$S_r = \frac{S}{\bar{X}}, \quad (38)$$

где  $S_r$  – относительное стандартное отклонение;

$S$  – среднеквадратичное стандартное отклонение (дисперсия);

$\bar{X}$  – среднее арифметическое значение.

*Истинное значение искомой величины (X) с надежностью (вероятностью) P лежит в доверительном интервале* (39):

$$\varepsilon = t_{P,n} \cdot S, \quad (39)$$

где  $\varepsilon$  – доверительный интервал;

$t_{P,n}$  – коэффициент Стьюдента, зависящий от числа измерений (n) и ожидаемой надёжности (P);

$S$  – среднеквадратичное стандартное отклонение (дисперсия).

Зная доверительный интервал, можно вычислить *истинное значение искомой величины* (40):

$$X = \bar{X} \pm \varepsilon, \quad (40)$$

где  $X$  – истинное значение искомой величины;

$\bar{X}$  – среднее арифметическое значение;

$\varepsilon$  – доверительный интервал.

Если для некоторого  $i$ -го измерения не соблюдается условие (41), то это измерение отбрасывается, как содержащее грубую ошибку и все величины пересчитываются заново.

$$|\Delta X_i| > 3 \cdot S, \quad (41)$$

где  $|\Delta X_i|$  – величина разности результатов между  $i$ -значениями, взятая по модулю;

$S$  – среднеквадратичное стандартное отклонение (дисперсия).

**Основные приемы физико-химических методов анализа:** метод прямых измерений и косвенный метод (титриметрический).

В прямых методах используется зависимость аналитического сигнала от природы анализируемого вещества и его концентрации. В аналитической практике наибольшее распространение получили следующие методы прямого определения:

а) *метод градуировочного графика.* В этом методе измеряется интенсивность аналитического сигнала  $I$  у нескольких стандартных образцов или растворов и строится график в координатах  $I = f(C)$ , где  $C$  – концентрация определяемого компонента в образцах или растворах. Затем в тех же условиях измеряется интенсивность сигнала у исследуемой пробы и по графику находят концентрацию вещества (рис. 6).

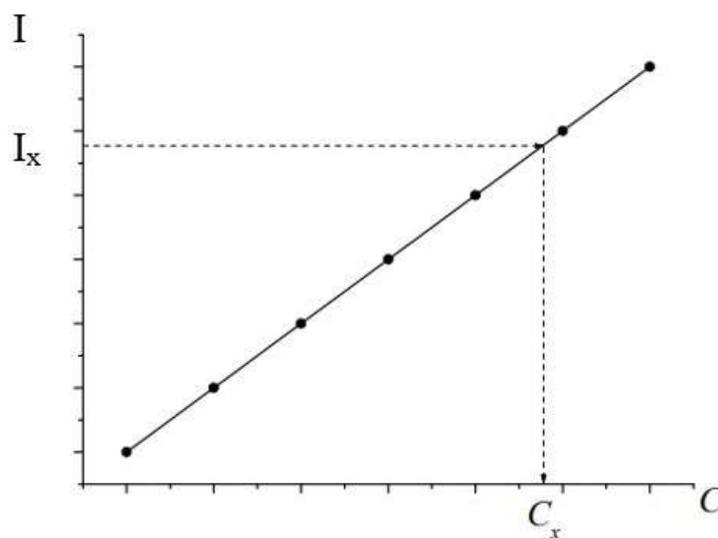


Рисунок 6. Пример градуировочного графика

б) *метод молярного свойства.* Здесь также измеряется интенсивность аналитического сигнала  $I$  у нескольких стандартных образцов или растворов и рассчитывают молярное свойство  $A$ , т.е. интенсивность сигнала, пропорциональная 1 моль вещества  $A = I/C$ . Затем измеряют интенсивность сиг-

нала у пробы и по соотношению  $C = I/A$  рассчитывают концентрацию анализируемого компонента;

в) *метод добавок*. В этом методе (рис. 7) сначала измеряется интенсивность сигнала пробы ( $I_x$ ), затем в пробу вводится известный объем стандартного раствора до концентрации  $C_{ст}$  и снова измеряется интенсивность сигнала ( $I_{x+ст}$ ). Концентрацию пробы высчитывают по формуле (42):

$$C_x = C_{ст} \cdot (I_x / I_{x+ст} - I_x), \quad (42)$$

где  $C_x$  – концентрация пробы;

$C_{ст}$  – концентрация стандартного раствора;

$I_x$  – интенсивность сигнала пробы;

$I_{x+ст}$  – интенсивность сигнала пробы с добавкой стандартного раствора.

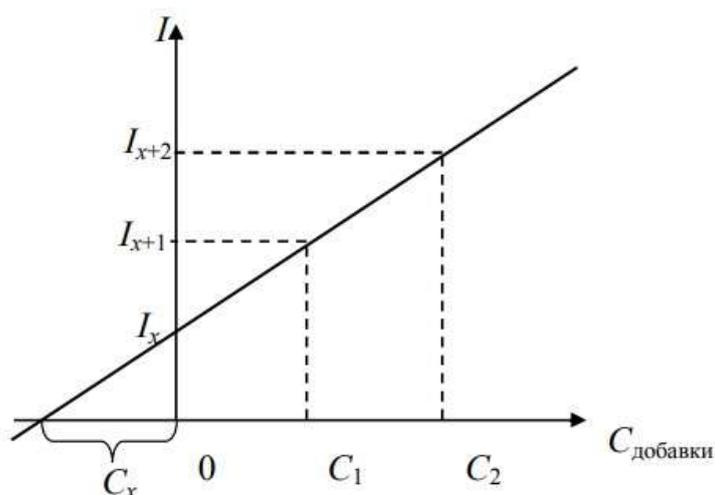


Рисунок 7. Пример калибровочного графика по методу добавок.

Методы титрования (косвенные методы): в ходе титрования измеряется интенсивность аналитического сигнала  $I$  и строится кривая титрования в координатах  $I-V$ , где  $V$  – объем добавленного титранта, мл. Точка эквивалентности находится по кривой титрования, например при потенциометрическом титровании измеряют зависимость ЭДС ( $E, V$ )

или рН от объёма титранта и строят интегральную и дифференциальную кривые титрования (рис.8).

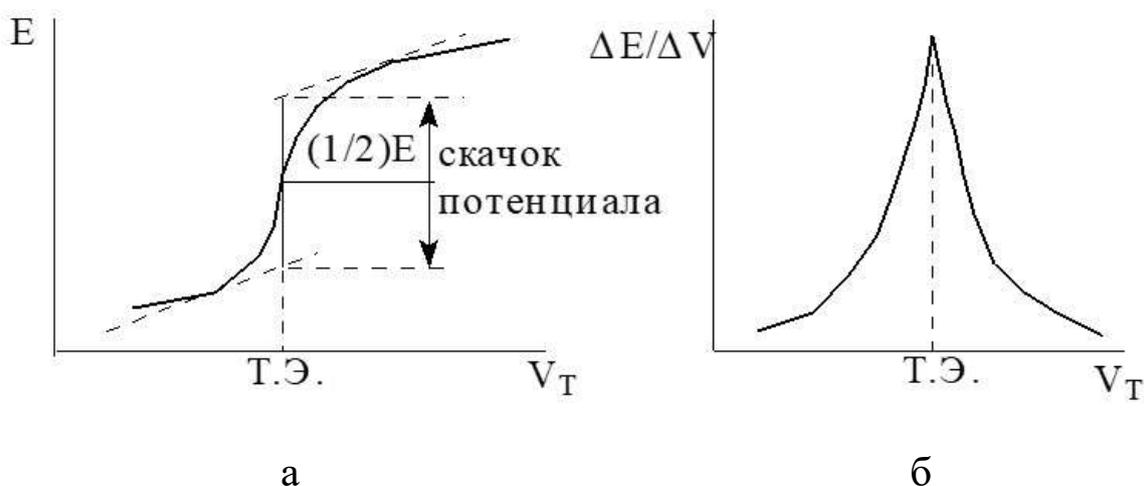


Рисунок 8. Пример интегральной (а) и дифференциальной (б) кривых потенциометрического титрования

### ***Лабораторная работа № 6.***

#### **Решение задач по теме: «Способы выражения концентрации, приготовление растворов, методы количественного определения»**

#### ***Цель работы:***

1. Изучить методы количественного определения.
2. Изучить теорию по математической обработке результатов.

#### ***Методика выполнения работы***

1. Изучить теорию по методам количественного определения и математической обработке результатов.
2. Выполнить по вариантам: задание 1 «Способы выражения концентрации растворов, приготовление растворов, методы количественного определения», задание 5 «Математическая обработка результатов анализа» (см. варианты заданий для самостоятельной работы). При решении задач уделить внимание правильному оформлению, обязательно записать дано, подробное решение и ответ, указать единицы из-

мерения. Для нахождения молярной массы веществ использовать периодическую систему элементов Д.И. Менделеева (прил.2, табл.6).

### *Вопросы для самоконтроля*

1. Какие виды погрешностей вычисляют при проведении ФХМА?
2. Какая существует взаимосвязь между воспроизводимостью и правильностью метода анализа?
3. Для чего используют статистическую обработку наблюдений?
4. Каковы правила обработки и выражения численных результатов?
5. С какой целью используют калибровочные кривые? Правила их построения.
6. Что лимитирует чувствительность анализов?
7. Какие приёмы используют в ФХМА?
8. Что такое погрешность, точность и чувствительность анализа?
9. Какие стадии необходимо выполнить при проведении физико-химического анализа?
10. Что такое метод добавок?
11. Что такое метод градуировочного графика?
12. Для чего используют прямые и косвенные методы определения?
13. Какие методы относят к физико-химическим методам анализа?
14. Что такое метрологические характеристики анализа?
15. В чём заключается сущность химических, физических и физико-химических методов анализа?
16. В каком случае можно применять при оценке результатов метод добавок?

## **Сущность и классификация спектральных методов. Молекулярный абсорбционный анализ**

*Спектр* – это распределение энергии электромагнитного излучения (или интенсивности) по длинам волн или частотам.

В зависимости от того, в какой области излучается спектр, его называют ультрафиолетовым (УФ), видимым, инфракрасным (ИК), микроволновым. Первые три области объединяют общим термином оптические спектры. Для получения микроволновых спектров используют методы радиоспектроскопии, которые не относятся к оптическим методам.

Оптические методы анализа основаны на измерении характеристик оптических свойств вещества (испускание, поглощение, рассеивание, отражение, преломление, дифракция, интерференция, поляризация света), проявляющихся при его взаимодействии с электромагнитным излучением. По характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом оптические методы анализа обычно подразделяют на эмиссионный спектральный, атомно-абсорбционный, молекулярный абсорбционный спектральный (спектрофотометрия, фотоэлектроколориметрия), люминесцентный, нефелометрический, турбодиметрический, рефрактометрический, интерферометрический, поляриметрический анализ. Весь спектр электромагнитного излучения охватывает широкий диапазон частот от длинных радиоволн до жесткого  $\gamma$ -излучения. Оптические методы анализа используют лишь небольшую его часть – от микроволновой до дальней ультрафиолетовой области.

*Атомная и молекулярная спектроскопия* изучают спектральный состав излучения при поглощении (абсорбции), испускании (эмиссии) или рассеянии света.

*Абсорбционная спектроскопия* основана на использовании способности вещества к селективному (избирательному) поглощению световой энергии.

*Эмиссионная спектроскопия* основана на использовании способности вещества, находящегося в энергетически возбужденном состоянии, отдавать энергию возбуждения в виде электромагнитного излучения.

*Фотометрия* широко применяется как вид *молекулярно-абсорбционного анализа*, основанного на пропорциональной зависимости между концентрацией однородных систем (например, растворов) и их светопоглощением в видимой, ИК и УФ областях спектра. Фотометрический метод включает визуальную фотометрию (колориметрию), фотоколориметрию и спектрофотометрию. Фотометрические методы подразделяют на прямые и косвенные (фотометрическое титрование). В прямых методах определяемый ион переводят в светопоглощающее (как правило, комплексное) соединение, а затем по измеренной величине светопоглощения находят содержание иона в растворе. Как косвенный метод фотометрию используют для индикации момента эквивалентности при титровании, когда в этот момент титруемый раствор меняет светопоглощение за счет разрушения или образования цветных комплексов.

*Фотоколориметрический метод* основан на фотоэлектрическом измерении интенсивности окраски растворов. Общий принцип всех систем фотоэлектроколориметров заключается в том, что световой поток, прошедший через кювету с окрашенным раствором, попадает на фотоэлемент, преобразующий световую энергию в электрическую, измеряемую гальванометром.

*Спектрофотометрический метод* основан на измерении с помощью спектрофотометра светопоглощения раствора в монохроматическом потоке света, т.е. потоке света с опре-

деленной длиной волны. Светопоглощение в спектрофотометре также измеряется фотоэлементами. Однако в нем имеется призма или дифракционная решетка и щель, позволяющие разложить световой поток в спектр, отобрать и направить на кювету с анализируемым раствором свет с необходимой длиной волны или световой пучок с узким участком спектра, который преимущественно поглощает анализируемое соединение раствора.

Интенсивность света, прошедшего через окрашенный раствор  $I$ , отличается от интенсивности света прошедшего через растворитель  $I_0$  на величину поглощения света окрашенным раствором. Количественную взаимосвязь между светопоглощением раствора и его концентрацией устанавливает объединенный закон *Бугера-Ламберта-Бера*, называемый основным законом фотометрии: *светопоглощение* раствора пропорционально толщине слоя и концентрации раствора (43):

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C, \quad (43)$$

где  $A$  – светопоглощение (оптическая плотность, абсорбция);

$I_0$  и  $I$  – интенсивность световых потоков соответственно до и после прохождения через анализируемый раствор;

$\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения (коэффициент экстинкции);

$l$  – толщина кюветы с анализируемым раствором, см;

$C$  – концентрация анализируемого раствора, моль/л.

Коэффициент пропорциональности в формуле основного закона фотометрии называется *молярным коэффициентом поглощения*. Это светопоглощение данного раствора при единичных значениях его концентрации и толщины оптического слоя раствора ( $C = 1$  моль/л и  $l = 1$  см), зависит от длины волны падающего света, природы растворенного вещества, температуры раствора и не зависит от объема раствора, толщины

поглощающего слоя  $l$ , концентрации вещества  $C$  и интенсивности освещения. Поэтому является мерой поглотительной способности вещества при данной длине волны и характеристикой чувствительности фотометрического анализа. Часто в анализе используют также величину, называемую *пропусканием* (44):

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (44)$$

где  $T$  – пропускание;

$I_0$  и  $I$  – интенсивность световых потоков соответственно до и после прохождения через анализируемый раствор.

Пропускание связано с оптической плотностью раствора соотношением:

$$A = -\lg T = -\lg \frac{I}{I_0}, \quad (45)$$

где  $A$  – светопоглощение (оптическая плотность, абсорбция);

$T$  – пропускание;

$I_0$  и  $I$  – интенсивность световых потоков соответственно до и после прохождения через анализируемый раствор.

Графически зависимость оптической плотности от концентрации окрашенного вещества выражается прямой, проходящей через начало координат.

### Примеры расчётов в оптических методах анализа

*Задача 1.* При фотометрическом определении азота в пробе по калибровочной прямой для исследуемого раствора было найдено значение концентрации 0,0004 мг/мл. Найдите массовую долю азота в пробе, если для приготовления раствора навеску пробы 0,200 мг поместили в колбу ёмкостью 100 мл и довели объём до метки дистиллированной водой.

*Решение:* рассчитаем, сколько азота содержится в 100 мл приготовленного раствора:

в 1 мл раствора – 0,0004 мг азота

в 100 мл раствора – X мг азота,  
следовательно,  $X = \frac{0,0004 \cdot 100}{1} = 0,04$  мг азота.

Затем вычислим массовую долю азота в пробе:

0,200 мг – 100%

0,04 мг – X%,

Следовательно,  $X = \frac{0,04 \cdot 100}{0,2} = 20\%$  содержание азота в

пробе.

*Задача 2.* Молярный коэффициент поглощения комплекса бериллия с ацетилацетоном в хлороформе при длине волны 295 нм равен 31600. Вычислите предельные минимальную и максимальную концентрации для приготовления серии стандартных растворов, если для анализа используется кювета с толщиной слоя 2 см и фотоколориметр со шкалой абсорбции 0-1,2. Концентрации выразите в мг/мл.

*Решение:*

Известно, что для определения концентрации растворов с минимальной погрешностью следует измерять оптическую плотность в диапазоне 0,1-1,0. За пределами данного интервала погрешность измерений резко возрастает. Предельные концентрации серии растворов вычислим по закону Бугера-Ламберта-Бера: максимальную концентрацию для абсорбции, равной 1,0; минимальную – для абсорбции, равной 0,1.

$A = 1,0$  или  $0,1$ ;  $\varepsilon = 31600$ ,  $l = 2$  см;

$$C_{\max} = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} = \frac{1,0}{31600 \cdot 2} = 0,0000158 \text{ моль/л};$$

$$C_{\min} = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0,1}{31600 \cdot 2} = 0,00000158 \text{ моль/л};$$

Затем, используя молярную массу бериллия (равную 9 г/моль), пересчитаем концентрацию в мг/мл:

Для макс. концентрации:  $0,0000158 \cdot 9 = 0,000142$  г/л =  
0,000142 мг/мл;

Для мин. концентрации:  $0,00000158 \cdot 9 = 0,0000142$  г/л =  
0,0000142 мг/мл.

## **Лабораторная работа № 7.**

### **Фотометрическое определение меди**

#### ***Цель работы:***

1. Определить процентное содержание меди в техническом образце медного купороса ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).
2. Освоить правила работы на фотоколориметре (ФЭК) (прил.1).

***Оборудование:*** фотоколориметр (КФК-3), стеклянные кюветы 1 = 2 см, колбы мерные объемом 50 мл – 6 шт., бюретка 25 мл – 1 шт, пипетка объемом 10 мл – 1 шт.

***Реактивы:***  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (крист.), водный раствор аммиака (1:3).

***Сущность метода:*** ионы меди определяют фотометрическим методом в виде аммиакатов, окрашивающих раствор в интенсивный сине-фиолетовый цвет. Определение проводят в присутствии избытка аммиака. В этих условиях в растворе образуются комплексы меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ :



#### ***Методика выполнения работы***

1. *Приготовление стандартного рабочего раствора.* Для приготовления рабочего стандартного раствора сульфата меди, содержащего 1 мг/мл  $\text{Cu}^{2+}$ , требуется растворить навеску медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , равную 3,9200 г, в мерной колбе ёмкостью 1000 мл и довести объём до метки дистиллированной водой.
2. *Приготовление серии стандартных растворов.* Для построения градуировочного графика приготовить серию стандартных растворов. Для этого в мерные колбы ёмкостью 50 мл с помощью бюретки внести последовательно 5, 10, 15, 20, 25 мл рабочего стандартного раствора сульфата меди, при-

лить дистиллированную воду, доводя объём содержимого колб до 2/3, затем добавить 10 мл раствора аммиака, довести объёмы дистиллированной водой до метки, тщательно перемешать.

Раствор-фон готовится так же, как и стандартные растворы, но без добавления рабочего раствора сульфата меди.

Рассчитать концентрацию меди (мг/мл) в каждом стандартном растворе (46):

$$C_{Cu^{2+}} = \frac{C_{раб.р-ра} \cdot V_{раб.р-ра}}{V_{колбы}}, \quad (46)$$

где,  $C_{Cu^{2+}}$  – концентрация стандартного раствора, мг/мл;

$C_{раб.р-ра}$  – концентрация рабочего стандартного раствора, мг/мл;

$V_{раб.р-ра}$  – объём рабочего стандартного раствора, мл;

$V_{колбы}$  – объём мерной колбы, мл.

Расчётные и экспериментальные данные занести в таблицу (табл.14).

Таблица 14

Экспериментальные данные

Номер стандартного раствора	Объём рабочего раствора, мл	Концентрация стандартного раствора (мг/мл)	Абсорбция стандартного раствора

3. *Выбор светофильтра.* Провести фотометрирование стандартного раствора с наибольшей концентрацией со всеми светофильтрами поочерёдно. Для выполнения анализа выбирают тот светофильтр, которому соответствует наибольшая абсорбция (оптическая плотность) (прил. 1).

4. *Построение градуировочного графика.* Измерить абсорбцию стандартных растворов. Построить градуировочный

график в координатах «абсорбция (А) – концентрация ( $C_{Cu^{2+}}$ ), мг/мл».

5. *Определение содержания меди в техническом образце медного купороса.* Навеску 0,1 г медного купороса  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  перенести в мерную колбу объёмом 50 мл, растворить в небольшом количестве воды, затем прилить 10 мл аммиака, довести объём колбы дистиллированной водой до метки, тщательно перемешать. Измерить оптическую плотность полученного раствора в приведённых выше условиях, по графику найти концентрацию меди в анализируемом растворе. Вычислить массу меди в 50 мл анализируемого раствора (47) и процентное содержание меди в  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (48).

$$m_{Cu_{A.P.}^{2+}} = C_{гр Cu^{2+}} \cdot V_{колбы}, \quad (47)$$

где  $m_{Cu_{A.P.}^{2+}}$  – масса меди, г;

$C_{гр Cu^{2+}}$  – концентрация меди, найденная по градуировочному графику, г/мл;

$V_{колбы}$  – объём колбы, мл.

$$\omega(\%) = \frac{m_{Cu_{A.P.}^{2+}} \cdot 100\%}{m_{CuSO_4 \cdot 5H_2O}}, \quad (48)$$

где  $\omega(\%)$  – процентное содержание, %;

$m_{Cu_{A.P.}^{2+}}$  – масса меди, г;  $m_{CuSO_4 \cdot 5H_2O}$  – масса навески медного купороса, г.

### *Вопросы для самоконтроля*

1. Каковы основные этапы выполнения фотометрического определения?
2. Какие величины рассчитывают при фотоэлектроколориметрическом методе анализа?
3. В чем сущность закона Бугера-Ламберта-Бера?
4. Как правильно выбрать светофильтр?

## Люминесцентный анализ. Турбидиметрия. Нефелометрия

*Люминесцентные методы* позволяют проводить высокочувствительный анализ различных объектов окружающей среды, включая дистанционный контроль. В основном используются *флуоресцентные* и *хемилюминесцентные* методы анализа.

*Флуоресцентный метод* основан на электронном возбуждении молекул при поглощении УФ-света и последующем испускании квантов света. Квантовый выход флуоресценции определяется как отношение числа излученных квантов к числу поглощенных. Чем больше квантовый выход, тем интенсивней флуоресценция.

Обычно флуоресцентными свойствами обладают органические соединения с сопряженными связями, а также соединения редкоземельных элементов и уранового ряда. Во избежание так называемого концентрационного тушения (самопоглощение испускаемых квантов) концентрация поглощающего свет компонента в растворе не должна превышать  $10^{-4}$  моль/л.

*Хемилюминесцентные методы анализа* отличаются высокой чувствительностью и обычно представляют собой разновидность каталитических методов анализа, когда продукт реакции обладает хемилюминесцентными свойствами. Например, определение содержания  $\text{H}_2\text{O}_2$  в воде можно проводить по хемилюминесценции люминола. В щелочной среде эта реакция катализируется феррицианидом, солями кобальта.

*Нефелометрический и турбидиметрический методы* применяют для анализа суспензий, эмульсий, различных взвесей и других мутных сред. Интенсивность пучка света, проходящего через такую среду, уменьшается за счет рассеи-

вания и других процессов взаимодействия света со взвешенными частицами.

*Нефелометрический метод* определения концентрации основан на измерении интенсивности света, рассеянного взвешенными частицами, а *турбидиметрический* - на измерении интенсивности света, прошедшего через эту среду.

Связь концентрации с интенсивностью устанавливают, как правило, по градуировочным графикам.

При достаточном разбавлении раствора интенсивность света, прошедшего через суспензию, подчиняется уравнению, имеющему при постоянстве некоторых условий вид, аналогичный уравнению закона Бугера-Ламберта-Бера (49):

$$\lg(I/I_0) = -kIC, \quad (49)$$

где  $I_0$  и  $I$  – интенсивность световых потоков соответственно до и после прохождения через анализируемый раствор.

$k$  – называют молярным коэффициентом мутности раствора;

$l$  – толщина слоя, см;

$C$  – концентрация анализируемого раствора, моль/л.

Уравнение справедливо в условиях строгого постоянства условий получения суспензии.

Основным достоинством нефелометрических и турбидиметрических методов является их высокая чувствительность, что особенно ценно по отношению к элементам или ионам, для которых отсутствуют цветные реакции и не разработаны фотометрические методы. В практике широко применяют нефелометрическое определение хлорида и сульфата в природных водах и аналогичных объектах.

По точности турбидиметрия и нефелометрия уступают фотометрическим методам, что связано, главным образом, с трудностями получения суспензий, обладающих одинаковыми размерами частиц, стабильностью во времени, недостаточной воспроизводимостью химико-аналитических свойств суспензий.

## Лабораторная работа № 8.

### Турбидиметрическое определение сульфат-аниона

#### **Цель работы:**

Использовать основной закон светопоглощения для экспериментального определения сульфат-ионов турбидиметрическим методом.

**Оборудование:** фотоколориметр (КФК-3), колбы мерные объемом 50 мл – 5 шт., пипетки градуированные объемом 5 и 10 мл, стеклянные кюветы (l = 2 см), стакан химический.

**Реактивы:** BaCl<sub>2</sub> (насыщенный раствор), 0,5%, раствор желатина, стандартный раствор SO<sub>3</sub> 0,2 мг/мл.

**Сущность метода:** Определение сульфат-ионов основано на реакции образования дисперсной системы сульфата бария, получаемого осаждением сульфат-ионов хлоридом бария:



#### **Методика выполнения работы**

1. **Приготовление стандартного раствора:** стандартный раствор SO<sub>3</sub> 0,2 мг/мл готовят разбавлением 50 мл раствора серной кислоты с концентрацией 0,5 моль-экв/л в 500 мл дистиллированной воды, предварительно произведя необходимые расчёты.

**Задача:** рассчитать объём 0,05н (моль-экв/л) раствора серной кислоты, необходимый для приготовления 500 мл раствора с концентрацией 0,2 мг/мл SO<sub>3</sub>.

**Решение:** рассчитаем массу SO<sub>3</sub>, которая должна содержаться в 500 мл раствора с концентрацией 0,2 мг/мл SO<sub>3</sub>.

0,2 мг SO<sub>3</sub> содержится в 1 мл раствора

x мг SO<sub>3</sub> содержится в 500 мл раствора

$$x = \frac{0,2 \cdot 500}{1} = 100 \text{ мг SO}_3$$

Затем вычислим, какой массе серной кислоты соответствует 100 мг SO<sub>3</sub>:

M (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 98 г/моль, M (SO<sub>3</sub>) = 80 г/моль

98 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> содержат 80 г SO<sub>3</sub>

x г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> содержат 0,1 г (100 мг) SO<sub>3</sub>

$$x = \frac{0,1 \cdot 98}{80} = 0,1225 \text{ мг (122,5 мг) H}_2\text{SO}_4$$

Таким образом, 500 мл раствора с концентрацией 0,2 мг/мл SO<sub>3</sub> должен содержать 0,1225 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Далее определим объём 0,05 моль-экв/л раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в котором должно содержаться 0,1225 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, зная формулу нормальной концентрации, выразим объём:

$$V = \frac{m \cdot 1000}{C_{\text{н}} \cdot \text{Э}} = \frac{0,1225 \cdot 1000}{0,05 \cdot 49} = 50 \text{ мл,}$$

где Э (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) =  $\frac{M}{2} = \frac{98}{2} = 49$  г/моль.

*2. Приготовление серии стандартных растворов.* Для построения градуировочного графика приготовить серию стандартных растворов. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл внести пипеткой по 2 мл насыщенного раствора BaCl<sub>2</sub>, разбавить водой до половины объёма колбы, добавить по 3 мл раствора желатина, перемешать, затем пипеткой внести 2, 3, 5, 8, 10 мл рабочего стандартного раствора SO<sub>3</sub>, довести объём водой до метки, тщательно перемешать.

Раствор-фон приготовить также, как и стандартные растворы, но без добавления рабочего раствора SO<sub>3</sub>.

Рассчитать концентрацию SO<sub>3</sub> в каждом стандартном растворе (50):

$$C_{\text{SO}_3} = \frac{C_{\text{раб.р-ра}} \cdot V_{\text{раб.р-ра}}}{V_{\text{колбы}}}, \quad (50)$$

где C<sub>SO<sub>3</sub></sub> – концентрация стандартного раствора, мг/мл;

$C_{\text{раб.р-ра}}$  – концентрация рабочего стандартного раствора, мг/мл;

$V_{\text{раб.р-ра}}$  – объём рабочего стандартного раствора, мл;

$V_{\text{колбы}}$  – объём мерной колбы, мл.

Измерить абсорбцию по истечении 5 минут после приготовления растворов. Заполнить данные таблицы (табл.15).

Таблица 15

Экспериментальные данные

Номер стандартного раствора	Объём рабочего раствора, мл	Концентрация стандартного раствора (мг/мл)	Абсорбция стандартного раствора

3. *Выбор светофильтра.* Провести фотометрирование стандартного раствора с наибольшей концентрацией со всеми светофильтрами поочерёдно. Для выполнения анализа выбирают тот светофильтр, которому соответствует наибольшая абсорбция (оптическая плотность) (прил. 1).

4. *Построение градуировочного графика.* Измерить абсорбцию стандартных растворов. Построить градуировочный график в координатах А (абсорбция) –  $C_{SO_3}$ , мг/мл (концентрация  $SO_3$ ).

5. *Определение содержания  $SO_3$  в анализируемом растворе.* Приготовить суспензию с анализируемым раствором: в мерную колбу ёмкостью 50 мл внести пипеткой 2 мл насыщенного  $BaCl_2$ , разбавить водой до половины колбы, добавить 3 мл желатина, перемешать, поместить 10 мл раствора с неизвестной концентрацией  $SO_3$ , довести объём дистиллированной водой до метки, тщательно перемешать. По истечении 5 мин определить абсорбцию полученного раствора и по графику найти концентрацию  $SO_3$  в анализируемой дисперсной

системе. Вычислить массу  $\text{SO}_3$  (51) в 50 мл анализируемого раствора и пересчитать на содержание сульфат-иона (52).

$$m_{\text{SO}_3} = C_{\text{SO}_3} \cdot V_{\text{колбы}}, \quad (51)$$

где  $m_{\text{SO}_3}$  – масса  $\text{SO}_3$ , г;

$C_{\text{SO}_3}$  – концентрация  $\text{SO}_3$ , г/мл;

$V_{\text{колбы}}$  – объём колбы, мл.

$$m_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{M_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot m_{\text{SO}_3}}{M_{\text{SO}_3}}, \quad (52)$$

где  $m_{\text{SO}_4^{2-}}$  – масса сульфат-иона, г;

$M_{\text{SO}_4^{2-}}$  – молярная масса сульфат-иона, г/моль;

$m_{\text{SO}_3}$  – масса  $\text{SO}_3$ , г

$M_{\text{SO}_3}$  – молярная масса  $\text{SO}_3$ , г/моль;

6. *Теоретическое задание.* Выполнить задание № 4 по теме «Молекулярный абсорбционный анализ» (см. варианты заданий для самостоятельной работы).

#### *Вопросы для самоконтроля*

1. Дайте определение понятий светопропускание, светопоглощение, оптическая плотность. Какова математическая зависимость между ними?

2. На чем основана работа фотокolorиметра? Каково назначение фотоэлементов в приборах?

3. Каков порядок работы и выполнения измерения на ФЭК?

4. Как готовят стандартные растворы для построения калибровочных графиков?

5. Способы построения калибровочного графика. Какая зависимость должна прослеживаться при построении калибровочного графика?

6. На чём основан турбидиметрический и нефелометрический методы анализа?

## **Инфракрасная спектроскопия. Поляриметрия. Рефрактометрия**

*Инфракрасной спектроскопией (ИК)* называют молекулярный абсорбционный анализ в инфракрасной области спектра, который принципиально ничем не отличается от анализа в ультрафиолетовой и видимой областях. В основе его лежит взаимодействие вещества и электромагнитного излучения больших длин волн (малых энергий). Такое излучение недостаточно для инициирования электронных переходов из основного в возбужденное состояние. Оно сообщает молекуле энергию, достаточную только для переходов между вращательными и колебательными уровнями основного состояния. Ближняя ИК-область лежит в диапазоне длин волн от 780 до 1200 нм. Энергия квантов этой области электромагнитного спектра соизмерима с энергией теплового движения. Поэтому при обычных температурах большинство молекул находится в основном состоянии, а колебательные уровни заселены лишь частично. Переходы в этих условиях характеризуются чисто вращательными спектрами, линии которых проявляются в далекой ИК-области и области микроволн. Следует отметить, что колебательные ИК-спектры имеются не у всех молекул, а только у тех, которые обладают дипольным моментом, например HCl, HBr и т. д., но не у H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и др.

Многоатомные молекулы в колебательной спектроскопии рассматривают как системы взаимно связанных точечных масс, в которых одновременно происходят колебания всех атомов. Частоты нормальных колебаний определяют положение полос в ИК-спектре, а амплитуда колебаний – интенсивность этих полос. Однако, несмотря на сложную структуру, инфракрасные спектры весьма характерны, за что их называют "отпечатками пальцев", подчеркивая индивидуальную неповторимость колебательного спектра вещества. Благодаря

этому ИК-спектроскопия является полным и однозначным источником информации о составе и структуре вещества в любом агрегатном состоянии. При проведении качественного анализа чистые вещества идентифицируют путем сопоставления ИК-спектра исследуемого вещества со спектром эталона. Если о строении вещества ничего не известно, то в его спектре выделяются наиболее интенсивные полосы поглощения и сопоставляют их частоты с частотами, являющимися характеристическими для тех или иных функциональных групп, по данным справочных таблиц или атласов. Характеристические полосы проявляются в области спектра, характерной для данной функциональной группы. Можно сказать, что различные молекулы, содержащие одну и ту же связь или одинаковую атомную группировку, будут давать в ИК-спектре полосы поглощения в области одной и той же характеристической частоты. Так, в непредельных углеводородах группы  $=C-H$  и  $\equiv C-H$  могут быть идентифицированы по частотам  $3100-3000\text{ см}^{-1}$  и  $3340-3280\text{ см}^{-1}$ , а карбонильная группа  $=C=O$  – по поглощению в области  $1800-1540\text{ см}^{-1}$ . Однако, каждый класс карбонильных соединений дает полосы поглощения в своём, более узком интервале частот. Например, карбонильные группы сложных эфиров насыщенных кислот характеризуются полосами поглощения  $1750-1735\text{ см}^{-1}$ , ароматических эфиров –  $1730-1715\text{ см}^{-1}$ , а альдегидов жирных кислот –  $1740-1720\text{ см}^{-1}$ . Важный класс соединений – аминокислоты, дают полосы поглощения, характерные для обеих функциональных групп:  $=C=O$  – в области  $1600-1560\text{ см}^{-1}$ ,  $NH_2$  – в области  $3130-3030\text{ см}^{-1}$ .

Характеристические частоты дают возможность по спектру установить наличие определенных групп атомов, характер связей и тем самым позволяют судить о качественном составе и строении вещества, что и используется в практической спектроскопии. Количественные определения основаны

на измерении интенсивности поглощения в зависимости от концентрации вещества в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера. Концентрацию поглощающих ИК-излучение компонентов, можно найти методом градуировочного графика, который строят по какой-либо характеристической полосе, или методом внутреннего стандарта. Используя эталоны с известным содержанием определяемого вещества, можно установить его содержание в анализируемой пробе. Однако, в силу ряда причин ИК-спектры в количественном анализе используют гораздо реже, чем спектры в видимой и ультрафиолетовой областях.

Исследование вещества методом ИК-спектроскопии включают три этапа: приготовление образца, регистрация спектра и его расшифровку. В качестве растворителей чаще всего используют четыреххлористый углерод, сероуглерод. Многие вещества, не растворяющиеся в этих растворителях, фотометрируют в твердом виде: в виде суспензий в вазелиновом масле; тонких пленок, образующихся после испарения растворителей; прессованных таблеток с бромидом калия и др.

Большинство современных ИК-спектрофотометров являются двухлучевыми. В двухлучевом ИК-спектрофотометре предусмотрено дополнительное устройство (синхронный детектор, усилитель мощности и преобразователь), позволяющее с помощью перемещаемого фотометрического клина уравнивать световые потоки, идущие через кюветы с исследуемым веществом и образцом сравнения, и автоматизировать запись спектра. Полученный спектр представляет собой зависимость поглощения (в единицах) или пропускания (%) от частоты ( $\text{см}^{-1}$ ). Метод ИК-спектроскопии эффективно используется в металлургической, электронной, химической и других отраслях промышленности, в медицине, биологии и т.д.

**Поляриметрия** – это метод, основанный на определении угла вращения плоскости поляризации, которое было открыто в 1811 г. при исследовании кристаллического кварца и в 1815 г. при исследовании растворов. Поляриметрические измерения являются общепринятыми, официально утвержденными методами анализа в различных отраслях промышленности, особенно в сахарной.

У обычного естественного луча колебания световой волны происходят во всех плоскостях, перпендикулярных направлению света. Луч, у которого эти колебания происходят только в какой-то одной плоскости, называют *поляризованным*, а плоскость, в которой происходят колебания, – *плоскостью колебаний*. Плоскость, перпендикулярная ей, называется *плоскостью поляризации*. Некоторые кристаллы обладают способностью пропускать свет одного определенного колебания. После прохождения такого кристалла луч света становится поляризованным. Вещества, способные изменять плоскость поляризации, называют *оптически активными веществами*, а неспособные – *оптически неактивными*. При прохождении поляризованного света через оптически активное вещество происходит поворот плоскости поляризации на некоторый угол, называемый *углом вращения плоскости поляризации*. Вращение называют правым и считают положительным (+), если оно происходит по часовой стрелке, когда смотрят навстречу лучу, и левым и считают отрицательным (–), если оно происходит против движения часовой стрелки. Перед названием или химической формулой правовращающего соединения обычно ставят букву d, а левовращающего – букву l. Оптически неактивную эквимолекулярную смесь право- и левовращающих изомеров называют рацемическим соединением. Перед их названием помещают обе буквы, например рацемат яблочной кислоты называется dl-яблочной кислотой.

Угол вращения плоскости поляризации  $\alpha$  связан с концентрацией оптически активного вещества в растворе и толщиной слоя раствора соотношением, которое лежит в основе количественных поляриметрических методов (53):

$$\alpha = \alpha_{\text{уд}} \cdot l \cdot c \quad (53)$$

где  $\alpha$  – угол вращения плоскости поляризации;

$\alpha_{\text{уд}}$  – удельное вращение плоскости поляризации, которое зависит от природы вещества, длины волны поляризуемого света, растворителя и температуры (символ  $\alpha_{\text{D}}^{20}$  означает, что удельное вращение плоскости поляризации относится к 20°C и желтой D-линии натрия);

$l$  – толщина слоя раствора, дм;

$c$  – концентрация оптически активного вещества в растворе, г/мл.

В любом приборе для поляриметрического анализа (поляриметре) есть поляризатор и анализатор, между которыми находится трубка с анализируемым раствором. Если поляризатор и анализатор установлены так, что их плоскости поляризации параллельны между собой, то в отсутствие анализируемого вещества свет будет беспрепятственно проходить через оба устройства и наблюдаться в зрительную трубу. Если в отсутствие анализируемого вещества анализатор повернуть на 90°, т.е. ориентировать так, что его плоскость поляризации будет перпендикулярна плоскости поляризатора, то, очевидно, поляризованный свет через анализатор проходить не будет. Это положение «на темноту». При введении между поляризатором и анализатором оптически активного анализируемого раствора в зрительной трубе появится свет. Чтобы вновь добиться «темноты», анализатор необходимо повернуть на некоторый угол, равный углу вращения плоскости поляризации анализируемым веществом. Величина угла вращения может быть непосредственно прочитана на отсчетном устройстве зрительной трубы.

В качестве поляризатора и анализатора обычно используют призму Николя, изготовляемую из исландского шпата ( $\text{CaCO}_3$ ). Осветителем часто служит натриевая лампа.

Основу количественных поляриметрических методик составляет уравнение, связывающее угол вращения плоскости поляризации с концентрацией раствора. Однако непосредственный расчет по уравнению производится сравнительно редко, так как удельное вращение плоскости поляризации также зависит от концентрации. Наиболее часто в практике используется метод градуировочного графика в координатах угол вращения – концентрация.

**Рефрактометрия** – это метод, основанный на измерении показателя преломления. Преломление световых лучей на границе раздела двух различных фаз оптических сред называют *рефракцией* (от лат. refractus – преломленный), она характеризуется *показателем преломления*.

При падении луча света на границу раздела двух прозрачных сред происходит частичное отражение света от поверхности раздела и частичное распространение света в другой среде (рис.9).

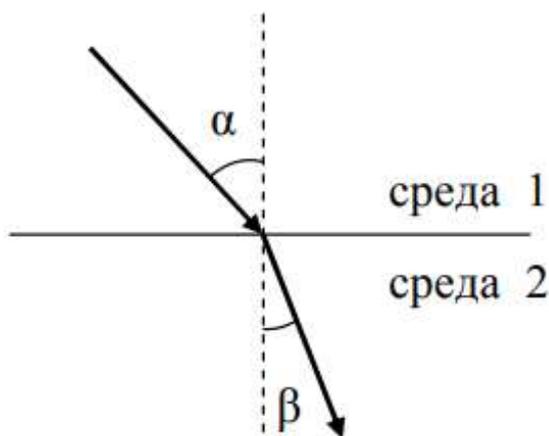


Рисунок 9. Преломление светового луча на границе раздела сред

Направление луча во второй среде изменяется в соответствии с законом преломления, показатель преломления  $n$

среды 2 по отношению к среде 1 можно выразить как отношение скоростей света  $v$  в средах 1 и 2 (54):

$$n = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{v_1}{v_2}, \quad (54)$$

где  $n$  – показатель преломления;

$\sin\alpha, \sin\beta$  – синусы углов падения и отражения соответственно;

$v_1, v_2$  – скорости света в 1 и во 2 среде соответственно.

Величину  $n$  называют *относительным показателем* (коэффициентом) *преломления* второй среды по отношению к первой. Показатель преломления по отношению к вакууму называют *абсолютным показателем преломления*. Относительный показатель преломления по отношению к воздуху называют просто показателем преломления. При атмосферном давлении и комнатной температуре  $n$  воздуха = 1,00027.

На показатель преломления оказывают влияние как физико-химические свойства вещества, так и многие внешние условия. Показатель преломления зависит от длины волны падающего света, температуры и некоторых других внешних условий.

Измерение показателя преломления можно использовать в качественном анализе для идентификации индивидуальных веществ, а также в количественном анализе на основе зависимости показателя преломления от концентрации вещества. Чаще всего таким образом проводят анализ двухкомпонентных растворов.

Общий вид рефрактометра – прибора для измерения показателя преломления (рис.10).

Свет от источника попадает на зеркало, проходит в верхнюю осветительную призму, затем в нижнюю осветительную призму, которая изготовлена из стекла с известным показателем преломления. Между призмами имеется зазор 0,1-0,2 мм для анализируемого раствора.

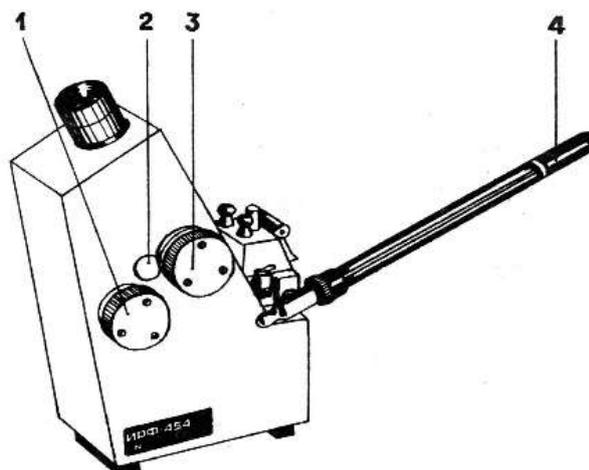


Рисунок 10. Внешний вид рефрактометра  
(1,3 – маховики компенсатора, 2 – винт для настройки  
прибора, 4 – термометр)

Между поверхностями призм наносится раствор анализируемого вещества (1-2 капли из пипетки, не касаясь поверхности призмы). Поверхность призмы служит границей раздела, на которой происходит преломление луча света. Среди лучей, попадающих на границу «анализируемый раствор-призма», находятся также скользящие лучи. Такие лучи преломляются под углом, имеющим предельное значение, что соответствует полному внутреннему отражению. Лучи, выходящие из измерительной призмы под предельным углом, образуют в поле зрения окуляра границу света и тени. Вследствие рассеивания лучей граница светотени получается радужной, расплывчатой. Компенсатор дисперсии (1,3) устраняет это явление. Далее свет проходит через объектив в призму. На пластинке нанесены визирные штрихи в виде двух скрещенных линий и шкала показателя преломления, наблюдаемая в окуляре. По левой (верхней) шкале отсчитывается показатель преломления, по правой (нижней) шкале – процентное содержание. Необходимо совместить границу светотени с центром визирного креста. Такое положение соответствует углу полного внутреннего отражения и зависит от показателя преломления анализируемого вещества.

## *Лабораторная работа № 9.*

### **Рефрактометрическое определение $C_2H_5OH$ в водном растворе этанола**

**Цель работы.** Определение концентрации этанола (%) в водном растворе с использованием рефрактометрического метода анализа.

**Оборудование:** рефрактометр ИРФ-454 или другой, фильтровальная бумага, мерные колбы – 50 мл, мерные пипетки – 2 мл, капельные пипетки, стеклянные палочки.

**Реактивы:** этиловый спирт 96%.

#### ***Методика выполнения работы***

1. *Измерение показателя преломления дистиллированной воды.* Открыть заслонку верхней (осветительной) призмы рефрактометра. При этом окошко нижней (измерительной) призмы должно быть закрыто. Держа за штуцер, поднять верхнюю призму рефрактометра и убедиться в отсутствии пылинок, ворсинок и возможных загрязнений на призмах рефрактометра. Для предварительного промывания призм рефрактометра следует чистой капельной пипеткой равномерно нанести на нижнюю призму несколько капель дистиллированной воды и аккуратно распределить по ее поверхности, не касаясь пипеткой. Опустить и снова поднять верхнюю призму, аккуратно осушить обе призмы фильтровальной бумагой (не протирать, чтобы не поцарапать поверхность призм, а аккуратно промокнуть!).

Для измерения показателя преломления дистиллированной воды  $n_0$  следует равномерно нанести на нижнюю призму рефрактометра несколько капель дистиллированной воды и аккуратно распределить по поверхности призмы. Опустить верхнюю призму и прижать её крючком. Открыть осветительное окошко на левой стенке рефрактометра. Поворачивая

зеркало осветительного окошка и глядя в окуляр рефрактометра, добиться наилучшей освещенности шкалы. При наблюдении в окуляре должны быть видны: внизу поля зрения – шкала для измерения показателя преломления, выше шкалы – полукруглое поле с перекрестием в центре и с границей света и тени (рис. 11).

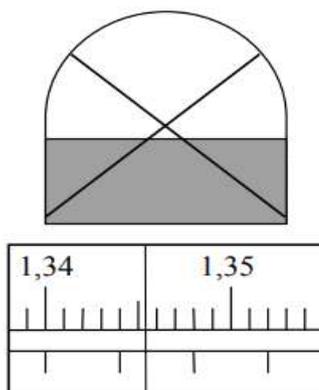


Рисунок 11. Схема поля зрения в рефрактометре

Вращением окуляра добиться отчетливой видимости перекрестия. Если граница светотени не видна в поле зрения, найти ее путем поворота нижнего маховика на правой стенке рефрактометра. Вращением верхнего маховика добиться исчезновения окраски границы светотени, при этом граница будет наиболее четко видна. Чтобы измерить показатель преломления, следует с помощью нижнего маховика переместить границу светотени до совпадения с перекрестием. По верхней шкале снять отсчет показателя преломления  $n_0$  по положению вертикального штриха и записать в лабораторный журнал (нижняя шкала Брика, градуированная в % сахара, в данной лабораторной работе не используется). Поднять верхнюю призму рефрактометра и аккуратно осушить обе призмы фильтровальной бумагой.

2. *Определение содержания  $C_2H_5OH$ .* Анализ выполняют методом градуировочного графика.

а) *Приготовление серии стандартных растворов.* Для построения градуировочного графика приготовить серию стандартных растворов этанола с концентрациями 6%, 12%, 24%, 48% (методом последовательного разбавления). Для этого в первую пробирку пипеткой ввести 2 мл 96% раствора этанола, затем 2 мл воды и тщательно перемешать. Из первой пробирки во вторую отобрать 2 мл раствора, добавить 2 мл воды, перемешать. Растворы в остальных пробирках приготовить аналогично.

б) *Построение градуировочного графика.* Измерить на рефрактометре показатель преломления 96% спирта, приготовленных стандартных растворов (нанести 1-2 капли анализируемого раствора пипеткой, не касаясь поверхности призмы, и измерить показатель преломления аналогично измерению  $n_{\text{воды}}$ ). Результаты записать в таблицу (табл.16).

Таблица 16

Экспериментальные данные

Концентрация $C_2H_5OH$ , %	96	48	24	12	6	0 (вода)
Показатель преломления (n)						

Построить градуировочный график в координатах «показатель преломления – концентрация  $C_2H_5OH$ , %».

в) *Определение содержания  $C_2H_5OH$  в анализируемом растворе.* Измерить показатель преломления анализируемого раствора, по графику определить процентную концентрацию  $C_2H_5OH$ .

#### *Вопросы для самоконтроля*

1. Что представляет собой показатель преломления?
2. От чего зависит величина показателя преломления?
3. Как зависит показатель преломления раствора от концентрации?

## **Атомный абсорбционный анализ. Пламенная эмиссионная спектрометрия**

Атомный абсорбционный и эмиссионный спектральный анализы в основном применяются для анализа тяжелых металлов и других элементов.

*Атомный абсорбционный анализ* по технике эксперимента и аппаратурному оформлению близок к эмиссионно-спектральному с той разницей, что здесь кванты поглощаются, а не испускаются. Свет проходит через плазму, поглощаясь в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера. Анализируемое вещество переводят в раствор, который затем распыляют в плазму. Методом атомно-абсорбционного анализа определяют до 70 различных элементов.

Наиболее вероятным изменением энергетического состояния атома при возбуждении является его переход на уровень, ближайший к основному энергетическому состоянию, так называемый резонансный переход. Если на невозбужденный атом направить излучение с частотой, равной частоте резонансного перехода, кванты света будут поглощаться атомами и интенсивность излучения будет уменьшаться. Использование этих явлений составляет физическую основу атомно-абсорбционной спектроскопии.

Источником излучения является обычно лампа с полым катодом, содержащим определяемый элемент. Катод такой лампы изготавливают в виде металлического стаканчика, в котором происходит испарение вещества и возбуждение атомов элементов при электрическом разряде в атмосфере инертного газа под небольшим давлением. Анод в виде металлического стержня размещают рядом с катодом и оба электрода помещают в стеклянный баллон со стеклянным или кварцевым окошком. Пары материала катода попадают в плазму вследствие испарения в процессе разряда. В спектре свечения при

температуре около  $1000^{\circ}\text{C}$  в полой катодной горелке наблюдаются резонансные частоты этих элементов. Анализируемое вещество в виде раствора подается в пламя горелки, где при  $2000\text{--}3000^{\circ}\text{C}$  происходит испарение растворителя и атомизация пробы. Поскольку уменьшение интенсивности излучения пропорционально толщине светопоглощающего слоя, горелки имеют специальную конструкцию, обеспечивающую постоянную и достаточно большую длину поглощающего слоя пламени (5-10 см). В качестве приемника света используют фотоэлементы или фотоумножители.

В атомно-абсорбционной спектроскопии практически полностью исключена возможность наложения линий различных элементов, так как в условиях атомно-абсорбционного анализа число линий в спектре значительно меньше, чем в эмиссионной спектроскопии.

Методы атомно-абсорбционной спектроскопии могут быть использованы или используются в анализе практически почти любого технического или природного объекта, особенно там, где необходимо определять небольшие содержания элементов. Успешно применяются атомно-абсорбционные методики для определения цинка, железа, магния, меди и некоторых других элементов в почвах, удобрениях, растениях и других агрохимических материалах при содержании порядка  $10^{-4}\text{--}10^{-5}\%$ . Предел обнаружения с помощью атомно-абсорбционного анализа для многих элементов характеризуется величиной порядка  $10^{-5}$  или  $10^{-6}\%$ . Погрешность определения обычно изменяется в пределах от 3 до 10%

Метод имеет ряд ограничений: атомно-абсорбционным методом не определяются элементы, резонансные линии которых лежат в далеком ультрафиолете (углерод, фосфор, галогены и др.). К существенным недостаткам метода относятся невозможность одновременного определения нескольких элементов.

*Эмиссионный спектральный анализ* основан на регистрации спектра испускания света веществом, находящимся в состоянии плазмы. Плазма состоит из свободных электронов, атомов, ионов, радикалов и молекул в основном и различных возбужденных энергетических состояниях. Степень ионизации элемента в плазме зависит от температуры плазмы и от величины его потенциала ионизации.

*Потенциал ионизации* - энергия, необходимая для отрыва одного электрона от атома или иона.

Излучение плазмы разлагается в спектрометре на линии спектра, по которым идентифицируют анализируемые элементы. Сложность спектра зависит от числа валентных электронов в элементе, от строения электронных оболочек и от температуры плазмы. Так, в спектрах d- и f- элементов наблюдается более 5000 линий.

При использовании легкоионизируемых элементов (щелочных и щелочно-земельных металлов) используют низкотемпературное пламя, для среднеионизируемых – дуговой разряд или искру. Самую высокую температуру даёт пламя в смеси ацетилен –  $N_2O$  ( $3200^{\circ}C$ ), обычная газовая горелка даёт  $900^{\circ}C$ . Температура дуги достигает  $5000-6000^{\circ}C$ . Еще более высокую температуру, до  $10000^{\circ}C$  дает искра.

Основной частью спектрального прибора является диспергирующий элемент, который разлагает излучение в спектр. В качестве диспергирующего элемента используют стеклянные или кварцевые призмы или дифракционные решетки. Спектры регистрируют с использованием фотопластинок или фотоэлементов. Содержание анализируемого элемента пропорционально интенсивности спектральной линии или, в случае использования фотопластинок, почернению линии спектра на негативе.

Разновидностью эмиссионного спектрального анализа является *метод фотометрии пламени*.

Как и любой другой прибор эмиссионной спектроскопии, фотометр для фотометрии пламени имеет источник возбуждения (пламенная горелка), диспергирующий элемент (обычно светофильтр) и приёмник света – рецептор (обычно фотоэлемент). В спектрофотометрах вместо светофильтров применяют призмы или дифракционные решетки. Анализируемый раствор в пламя горелки вводится в виде аэрозоля. При этом растворитель испаряется, а соли металлов диссоциируют на атомы, которые при определенной температуре возбуждаются. Возбужденные атомы, переходя в нормальное состояние, излучают свет характерной частоты, который выделяется с помощью светофильтров, и его интенсивность измеряется фотоэлементом.

Методы фотометрии пламени характеризуются низким пределом обнаружения – до 0,001 мкг/мл для щелочных металлов и 0,1 мкг/мл для других при погрешности 1-3%. Этим методом могут быть определены Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, Ca, In, Ag и некоторые другие элементы.

Методы эмиссионного спектрального анализа используются во многих областях науки и техники и в различных отраслях народного хозяйства. Существенную роль играет спектральный анализ природных и сточных вод, почвы, атмосферы и других объектов окружающей среды, а также в биологии. При общей оценке методов эмиссионной спектроскопии необходимо прежде всего отметить их низкий предел обнаружения ( $10^{-3}$ - $10^{-4}\%$ ), точность, быстроту выполнения анализов и универсальность.

### *Вопросы для самоконтроля*

1. Что такое атомный абсорбционный и эмиссионный спектральный анализы? Где их применяют?
2. Для чего используют метод фотометрии пламени?

## Потенциометрия. Сущность и классификация методов. Прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование

Важнейшее место среди физико-химических методов анализа занимает группа *электрохимических методов*. Их отличает доступность, специфичность – возможность определять концентрацию отдельных ионов в присутствии многих других. Электрохимические методы анализа включают в себя методы исследования и анализа, основанные на явлениях, которые протекают на электродах, находящихся в контакте с анализируемым раствором, а также в межэлектродном пространстве электрохимической ячейки. Электрохимические методы можно классифицировать следующим образом: методы без протекания электродной реакции (*кондуктометрия*); методы, основанные на протекании электродных реакций в отсутствие тока (*потенциометрия*) или под током (*кулонометрия, полярография*). Во всех случаях аналитическим сигналом является измеряемый электрический (сила тока, напряжение) или электрохимический параметр (электропроводимость раствора, поляризация электродов). Электрохимические методы анализа позволяют определять концентрации веществ в широком интервале и могут быть легко автоматизированы.

В основе *потенциометрических методов* лежит зависимость равновесного электродного потенциала от активности (концентрации) ионов в растворе, в котором электрод находится (прил.2, табл.2, 5). Как любой другой физико-химический метод, потенциометрия бывает *прямой* и *косвенной*. И в том, и в другом случае анализ проводят в потенциометрической ячейке, состоящей из двух электродов – электрода сравнения и индикаторного электрода, помещенных в исследуемый раствор электролита. Во внешней электриче-

ской цепи электроды подключены к измерительному прибору – потенциометру, измеряющему разность потенциалов электродов ячейки или потенциал индикаторного электрода относительно потенциала электрода сравнения, который в данных условиях является величиной постоянной. Разность потенциалов называют электродвижущей силой (ЭДС), ЭДС также возникает при работе гальванического элемента.

*Гальванический элемент* – прибор для получения электрического тока за счет протекания окислительно-восстановительных реакций на электродах:

Электродвижущая сила ( $E$ ) гальванического элемента определяется в основном разностью между электродными потенциалами (55):

$$E = e_1 - e_2, \quad (55)$$

где  $e_1, e_2$  - электродные потенциалы.

Электродный потенциал вычисляют по уравнению Нернста:

$$e = e^0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \quad (56)$$

где  $e$  – электродный потенциал электрода, В;

$e^0$  – стандартный электродный потенциал, В (прил. 2, табл.2, 5);

2,3 – пересчетный коэффициент при переводе натуральных логарифмов в десятичные;

$R$  – универсальная газовая постоянная: 8,314 Дж/моль·К;

$T$  – температура, К;

$n$  – число электронов;

$F$  – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль;

$a_{ox}$  и  $a_{red}$  – произведения активностей веществ, участвующих в электрохимическом процессе в окисленной ( $ox$ ) и восстановленной ( $red$ ) формах.

В настоящее время отсутствуют теоретические и экспериментальные методы, при помощи которых можно вычислить или измерить абсолютное значение электродного потенциала, которые используются при электрохимических расчётах. В связи с этим электродные потенциалы измеряют относительно определённого стандарта.

В качестве *стандартных* электродов используют нормальный водородный электрод (НВЭ), хлорсеребряный электрод (ХСЭ), каломельный электрод (КЭ).

В качестве *индикаторных* электродов в потенциометрии применяют *металлические* электроды, в которых электрический ток между электродом и раствором переносится электронами, так и *мембранные* (ионселективные), в которых электрический ток переносится ионами.

Наибольшее распространение среди прямых потенциометрических методов получил метод определения рН. Эта группа методов интенсивно развивается в связи с успехами в конструировании и улучшении качества ионоселективных электродов, позволяющих проводить анализ быстро и точно, в том числе, в создании комбинированных электродов. Ионметрический метод рекомендован как международный стандарт для анализа нитратов в овощах и фруктах, кислотности кофе, чая, вин, напитков и др.

***Потенциометрический анализ*** основан на зависимости концентрации анализируемого раствора электролита от величины электродного потенциала.

*Прямая потенциометрия* применяется для определения рН, концентрации ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и других в почве, клеточном соке, природных водах и других объектах.

*Метод потенциометрического титрования (косвенный метод)* основан на определении точки эквивалентности и

объема титранта по скачку потенциала. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода. Это наблюдается в том случае, когда хотя бы один из участников реакции титрования является участником электродного процесса. Главная особенность потенциометрического титрования – это использование различных видов электродов, от выбора которых напрямую зависит точность проведенных исследований. Поэтому при проведении титрования необходимо учитывать особенности различных электродов.

Схема электрохимической ячейки для потенциометрического титрования изображена на рисунке (рис.12).

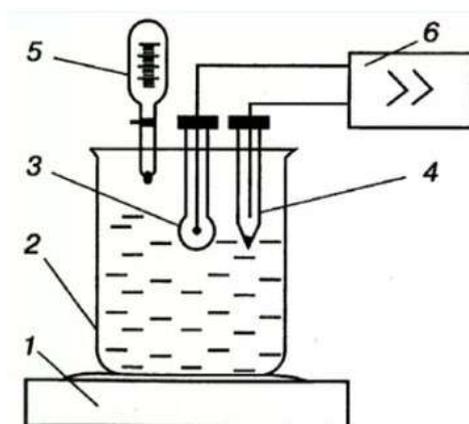


Рисунок 12. Схема электрохимической ячейки:  
1 – магнитная мешалка; 2 – химический стеклянный стакан с исследуемым раствором; 3 – стеклянный индикаторный электрод; 4 – хлорсеребряный электрод сравнения; 5 – бюретка; 6 – pH-метр.

*Классификация потенциометрических методов анализа* такая же, как и у обычного объемного анализа. В ее основу положены типы химических реакций: нейтрализации, осаждения, комплексообразования, окисления - восстановления и т.п. Кислотно-основное титрование используют для нахождения концентраций сильных кислот и оснований, слабых

кислот и их солей во всех случаях, когда использование цветных индикаторов затруднено. Принцип метода осаждения и комплексообразования состоит в получении исследуемых ионов в виде нерастворимых веществ или в виде стойких растворимых комплексных соединений. В этом случае при титровании изменяется концентрация иона металла в растворе. Как индикаторные используют серебряный и ртутный электроды. При окислительно-восстановительном титровании индикаторными электродами будут индифферентные металлы: платина, палладий и золото. Наиболее часто в потенциометрии используют гладкий платиновый электрод.

### ***Лабораторная работа № 10.***

#### **Определение стандартного потенциала стеклянного электрода**

***Цель работы:*** вычислить потенциал стеклянного электрода и сделать вывод о его исправности.

***Оборудование:*** иономер, стеклянный и хлорсеребряный электроды, химический стакан объёмом 50 мл – 2 шт.

***Реактивы:*** дистиллированная вода, серия буферных растворов с рН: 1,68; 3,56; 4,01; 6,86; 9,12.

Стеклянный электрод является ионоселективным электродом с водородной функцией, его потенциал зависит от концентрации ионов водорода и используется для анализа содержания ионов водорода в растворе и для определения рН.

Стеклянный электрод требует осторожного обращения, так как толщина стеклянного шарика составляет десятые доли миллиметра, и его легко повредить. В результате эксплуатации поверхность стеклянного электрода загрязняется ком-

понентами растворов, поэтому наблюдается дрейф (изменение потенциала электрода), при котором нельзя оценить правильность показаний прибора. При работе со стеклянным электродом всегда следует измерять его электродный потенциал и проводить настройку иономера по буферным растворам с различными значениями рН.

### ***Методика выполнения работы***

1. *Подготовка прибора.* Включить прибор за 10 минут до анализа в сеть для прогрева (прил.1). Записать схему цепи, указать, какой электрод является индикаторным, а какой – электродом сравнения. Электроды должны находиться в стакане с дистиллированной водой.

2. *Измерение ЭДС буферных растворов.* Измерить электродвижущую силу в вольтах (Е, В) каждого буферного раствора, для этого 20-30 мл раствора налить в стакан и опустить в раствор электроды. Экспериментальные данные представить в виде таблицы (табл.17).

Таблица 17

Экспериментальные данные

рН буферного раствора	Е, В	$e_{ст}^0$ , В
1,68		
3,56		
4,01		
6,86		
9,12		

3. *Вычисление стандартного потенциала стеклянного электрода.* Определить по справочным данным (прил.2, табл. 5) потенциал насыщенного хлорсеребряного электрода при 298 К.

Вычислить стандартный потенциал стеклянного электрода. Расчет провести по уравнению Нернста для стеклянного электрода (57):

$$e_{\text{ст}} = e_{\text{ст}}^0 + 0,0059 \cdot \lg[\text{H}^+], \quad (57)$$

где  $e_{\text{ст}}$  – потенциал стеклянного электрода;

$e_{\text{ст}}^0$  – стандартный потенциал стеклянного электрода.

Учитывая, что  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ , выражение (57) примет вид (58):

$$e_{\text{ст}} = e_{\text{ст}}^0 - 0,0059 \cdot \text{pH}, \quad (58)$$

где  $\text{pH}$  – водородный показатель.

Подставить выражение (58) в формулу расчета электродвижущей силы (59):

$$E = e_{\text{ст}} - e_{\text{хс}} = e_{\text{ст}}^0 - 0,059 \cdot \text{pH} - e_{\text{хс}}, \quad (59)$$

где  $E$  – электродвижущая сила (ЭДС), В;

$e_{\text{ст}}$  – потенциал стеклянного электрода;

$e_{\text{хс}}$  – потенциал хлорсеребряного электрода;

$\text{pH}$  – водородный показатель;

$e_{\text{ст}}^0$  – стандартный потенциал стеклянного электрода.

Выразить из формулы (59) величину  $e_{\text{ст}}^0$  (60):

$$e_{\text{ст}}^0 = E + 0,0059 \cdot \text{pH} + e_{\text{хс}}. \quad (60)$$

Рассчитать стандартный потенциал стеклянного электрода для всех буферных растворов.

4. *Построение графика.* Построить график зависимости  $\text{pH}$  (ось абцисс) –  $E$  (ось ординат), сделать вывод о линейности диапазона водородной характеристики.

5. *Вывод.* Сделать вывод об исправности электрода, сравнив значения стандартных электродных потенциалов для всех исследуемых растворов. Если эти значения равны, то электрод исправен.

**Лабораторная работа 11.**  
**Определение содержания щавелевой кислоты**  
**в анализируемом растворе**  
**методом прямой потенциометрии**

**Цель работы:**

1. Научиться готовить серию стандартных растворов для построения градуировочного графика.
2. Научиться определять содержание анализируемого вещества методом прямой потенциометрии.

**Оборудование:** иономер, индикаторный стеклянный электрод, хлорсеребряный электрод сравнения, мерная колба объёмом 100 мл – 6 шт., стакан объёмом 50 мл – 1 шт.

**Реактивы:** 1М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  – стандартный раствор.

**Методика выполнения работы**

1. *Приготовление серии стандартных растворов.* Из стандартного раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  с концентрацией 1 моль/л методом последовательного разбавления в мерных колбах приготовить серию стандартных растворов с концентрацией  $10^{-1}$ - $10^{-5}$  моль/л. Для этого в первую колбу ёмкостью 100 мл с помощью пипетки внести 10 мл стандартного раствора щавелевой кислоты с концентрацией 1 моль/л и довести объём колбы до метки дистиллированной водой, тщательно перемешать. Из первой колбы во вторую отобрать 10 мл раствора, добавить дистиллированной воды до метки, перемешать. В третью колбу отобрать 10 мл раствора из второй и т.д.
2. *Измерение ЭДС.* В стакан ёмкостью 50 мл налить до 1/3 стандартный раствор с наименьшей концентрацией, погрузить электроды, измерить ЭДС (E) на иономере. Подобные определения повторить со всеми стандартными растворами, меняя их по мере возрастания концентрации. Затем анало-

гично измерить ЭДС анализируемого раствора. Записать экспериментальные данные (табл.18).

Таблица 18

Экспериментальные данные

$C$ , моль/л	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$C_x$
$pC (-lgC)$						$pC_x$
$E$ , мВ						$E_x$

3. Построение градуировочного графика. Используя экспериментальные данные, построить график в координатах «E-pC».

4. Анализ исследуемого раствора. Анализируемый раствор, полученный от преподавателя, поместить в мерную колбу вместимостью 100 мл, довести объём до метки дистиллированной водой и измерить потенциал системы ( $E_x$ ).

По градуировочному графику найти  $pC_x$  в исследуемом растворе и рассчитать  $C_x$ .

5. Вычисление массы  $H_2C_2O_4$  в анализируемом растворе.

$$C_x = 10^{-pC_x}, \quad (61)$$

где  $C_x$  – молярная концентрация А.Р., моль/л;

$pC_x$  – отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации А.Р.

Затем рассчитать массу кислоты в 100 мл анализируемого раствора по формуле:

$$m = C_x \cdot M \cdot V, \quad (62)$$

где  $m$  – масса щавелевой кислоты, г;

$C_x$  – молярная концентрация А.Р., моль/л;

$M$  – молярная масса иона, г/моль;

$V$  – объём колбы, л.

### *Вопросы для самоконтроля*

1. Как устроен стеклянный электрод? На чем основана функция ионной селективности группы стеклянных электродов?
2. Какие существуют способы определения концентрации ионов с помощью ионоселективных электродов?
3. В чем сущность метода потенциометрического титрования?
4. В каких координатах строят кривые потенциометрического титрования? Какой вид они имеют? От чего зависит вид кривых титрования?
5. Какие титранты используются в методе потенциометрического титрования?

## Кондуктометрия. Вольтамперометрия

*Кондуктометрический анализ* основан на зависимости электропроводности растворов электролитов от их концентрации.

*Электропроводность* – способность вещества проводить электрический ток. Это величина, обратная сопротивлению (63):

$$L = 1/R \quad (63)$$

где  $L$  – электропроводность, См (Сименс);

$R$  – сопротивление, Ом.

*Удельная электропроводность* ( $\chi$ ) – электропроводность  $1 \text{ м}^3$  раствора электролита, заключенного между платиновыми электродами с поверхностью  $1 \text{ м}^2$ , находящимися на расстоянии  $1 \text{ м}$  друг от друга.

Используя закон Ома, можно вывести формулу расчёта удельной электропроводности (64, 65, 66).

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}, \quad (64)$$

где  $R$  – сопротивление раствора электролита, Ом;

$\rho$  – удельное сопротивление,  $\rho = \frac{1}{\chi}$ ;

$\chi$  – удельная электропроводность, См/м;

$l$  – расстояние между платиновыми электродами, м;

$S$  – поверхность платиновых электродов,  $\text{м}^2$ .

$$Z = \frac{1}{S}, \quad (65)$$

где  $Z$  – постоянная сосуда.

$$X = \frac{Z}{R}, \quad (66)$$

где  $\chi$  – удельная электропроводность, См/м.

*Эквивалентная электропроводность* ( $\lambda_v$ ) – это электропроводность объема раствора, содержащего 1 кмоль-экв растворенного вещества (67, 68):

$$\lambda_v = \chi \cdot V, \quad (67)$$

где  $\lambda_v$  – эквивалентная электропроводность, См·м<sup>2</sup>/кмоль;  
 $\chi$  – удельная электропроводность, См/м.

$V$  – разведение, т.е. объем раствора, содержащий 1 кмоль-экв растворенного вещества,  $V = \frac{1}{C_H}$ .

$$\lambda_v = \frac{\chi}{C_H} \quad (68)$$

где  $C_H$  – молярная концентрация эквивалента, моль-экв/л.

*Закон Кольрауша:* эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении равна сумме подвижностей катиона и аниона электролита (69).

$$\lambda_\infty = l_{K^+} + l_{A^-} \quad (69)$$

где  $\lambda_\infty$  – эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении, См·м<sup>2</sup>/кмоль;

$l_{K^+}, l_{A^-}$  – подвижности катиона и аниона соответственно (прил. 2, табл.4).

Связь между электропроводностью электролитов и степенью диссоциации для слабых электролитов или кажущейся степенью диссоциации (коэффициентом электропроводности  $f_э$ ) сильных электролитов выражается уравнением (70):

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}; \quad f_э = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}, \quad (70)$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации;

$\lambda_v$  – эквивалентная электропроводность, См·м<sup>2</sup>/кмоль;

$\lambda_\infty$  – эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении, См·м<sup>2</sup>/кмоль;

$f_э$  – коэффициент электропроводности.

Степень электролитической диссоциации связана с константой диссоциации уравнением (71):

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C_H}{1-\alpha}, \quad (71)$$

где  $K$  – константа диссоциации (прил.2, табл.3);

$\alpha$  – степень диссоциации;

$C_H$  – молярная концентрация эквивалента, моль-экв/л.

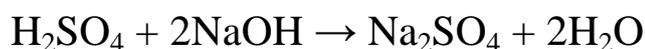
*Прямая кондуктометрия* – метод, позволяющий непосредственно определять концентрацию электролита путем измерения электропроводности раствора с известным качественным составом. В случае разбавленных растворов применяется расчётный метод. В случае концентрированных растворов необходимо строить градуировочные графики. Для составления градуировочного графика измеряют электрическую проводимость серии растворов с известной концентрацией и строят калибровочный график зависимости электрической проводимости от концентрации. Затем измеряют электрическую проводимость анализируемого раствора и по графику определяют его концентрацию. Измерения электропроводности могут приносить реальную аналитическую пользу только в том случае, если соотношение ионов в анализируемой смеси неизменно от пробы к пробе.

Метод прямой кондуктометрии используют для определения солевого состава природных вод, засоленности почв, влажности зерна, оценки качества плодов.

*Кондуктометрическое титрование* – метод анализа, основанный на определении содержания вещества по излому кривой титрования. Кривую строят по измерениям удельной электропроводности анализируемого раствора, меняющейся в результате химических реакций в процессе титрования. Данный метод не требует применения индикаторов и может быть проведён в окрашенных, а также в очень разбавленных растворах. Изменение электропроводности при кондуктометрическом титровании связано с заменой в растворе в ходе реак-

ции одних ионов на другие. В ходе эксперимента в ячейку с электродами помещают анализируемый раствор, ячейку помещают на магнитную мешалку и титруют соответствующим титрантом, который добавляют равными порциями, после добавления каждой порции титранта измеряют электропроводимость раствора и строят график зависимости между электропроводимостью и объемом титранта.

Метод кондуктометрического титрования основан на определении точки эквивалентности (Т.Э.) путем измерения электропроводности растворов. Например,



А.Р.      титрант



По мере добавления титранта уменьшается концентрация ионов водорода, удельная электропроводность раствора падает. При достижении Т.Э. и дальнейшем добавлении титранта удельная электропроводность вновь возрастает, так как в анализируемом растворе появляются ионы  $\text{OH}^-$  (рис.13).

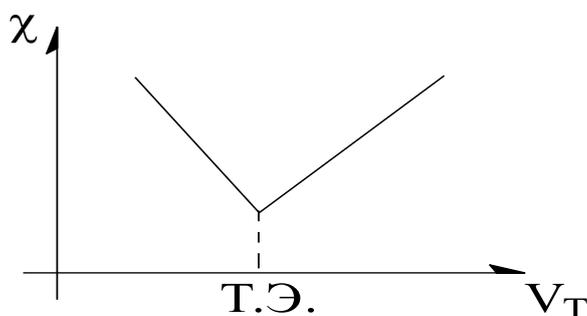


Рисунок 13. Кривая кондуктометрического титрования

Кондуктометрическое титрование может быть основано на различных реакциях. Разработаны методы определения в воде кислот и оснований, солей слабых кислот или оснований. В реакциях, основанных на комплексообразовании, катионы (например,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) титруют этилендиаминтетраацетатом натрия, а также тартрат-, оксалат-, цитрат-, циа-

нид-ионами и др. Реакции осаждения применяют для кондуктометрического определения как анионов, так и катионов. Например, раствором  $\text{AgNO}_3$  оттитровывают  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$  ионы; раствором  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$  или  $\text{BaCl}_2$  определяют  $\text{SO}_4^{2-}$ ; раствором  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  определяют ионы  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . Методы кондуктометрического титрования, основанные на реакциях окисления-восстановления, используются редко, так как трудно точно определить изменение электропроводности, связанное с протеканием реакции.

**Вольтамперометрические методы анализа** основаны на использовании явления поляризации микроэлектрода, получении и интерпретации вольтамперных или поляризационных кривых, отражающих зависимость силы тока от приложенного напряжения, которые получаются, если при электролизе раствора анализируемого вещества постепенно повышать напряжение и фиксировать при этом силу тока. Электролиз проводят с использованием легко поляризуемого электрода с небольшой поверхностью, на котором происходит электровосстановление или электроокисление вещества.

Применение вольтамперных кривых в аналитических целях началось с разработки в 1922 г. чешским ученым Я. Гейровским полярографического метода анализа, который основан на процессе электролиза с применением ртутного капающего электрода с постоянно обновляющейся поверхностью. За открытие этого метода учёному в 1959 г. была присуждена Нобелевская премия.

Существует несколько десятков разновидностей вольтамперометрии. Метод используют для определения органических и неорганических соединений различного состава.

Рассмотрим электролиз в системе, где катодом служит ртутный капающий электрод, а анодом является практически неполяризуемый каломельный электрод. Если в растворе нет веществ, способных восстанавливаться под действием элект-

трического тока, сила тока будет пропорциональна приложенному напряжению.

В присутствии веществ, способных восстанавливаться на ртутном электроде в области исследуемых напряжений, вид кривой зависимости тока от напряжения существенно изменится. По достижении потенциала восстановления ионы начнут разряжаться на ртутном катоде нередко с образованием амальгамы:  $M^{n+} + ne^- + Hg = M(Hg)$ .

В результате процесса сила тока в цепи начнёт возрастать, и концентрация восстанавливающихся ионов у поверхности ртутной капли уменьшится. Однако за счет диффузии из массы раствора к поверхности капли доставляются новые порции ионов. Сила тока в цепи будет зависеть от скорости диффузии. Вклад других, недиффузионных механизмов поступления ионов в прикатодный слой в условиях большого избытка индифферентного фонового электролита пренебрежимо мал. Основное значение среди недиффузионных процессов имеет миграция ионов к катоду под действием электрического поля. Если не устранить вызываемый этим процессом миграционный ток, общий ток окажется неконтролируемым. Подавление миграционного тока достигается введением в раствор в достаточной концентрации так называемого индифферентного, т.е. не принимающего участия в электродной реакции, или фонового, электролита со значительно более отрицательным потенциалом выделения, чем у анализируемого иона. Катионы фонового электролита экранируют электрод, уменьшая тем самым движущую силу миграции под действием электрического поля практически до нуля.

При некотором потенциале катода концентрация ионов у поверхности ртутной капли уменьшится до ничтожно малой по сравнению с концентрацией в массе раствора, и скорость разряда ионов на катоде станет равной скорости диффузии.

Наступившее состояние равновесия будет характеризоваться постоянной силой тока, не изменяющейся при дальнейшем увеличении напряжения. Этот постоянный ток, контролируемый диффузией, называют диффузионным.

Типичная зависимость силы тока от приложенного напряжения дана на рисунке (рис. 14). Это полярографическая волна. Из рисунка видно, что в начале процесса при небольшом потенциале катода сила тока медленно увеличивается с возрастанием потенциала – это так называемый остаточный ток, его величина имеет порядок  $10^{-7}$  А. По достижении потенциала восстановления на катоде начинается разряд ионов и сила тока резко возрастает, стремясь к предельной величине диффузионного тока.

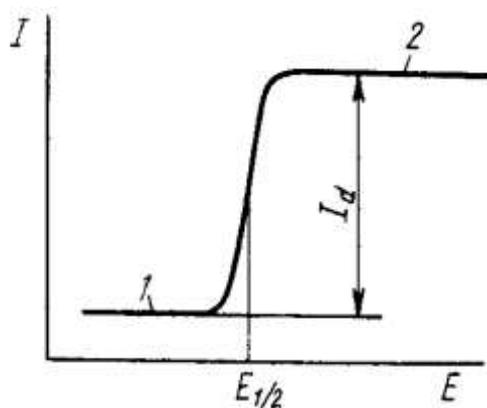


Рисунок 14. Полярограмма: 1 - остаточный ток, 2 - диффузионный ток

Линейная зависимость является основой количественного полярографического анализа (72):

$$I_d = k \cdot C_M, \quad (72)$$

где  $I_d$  – диффузионный ток;

$k$  – коэффициент;

$C_M$  – молярная концентрация, моль/л.

Потенциал полуволны ( $E_{1/2}$ ) является, таким образом, качественной характеристикой иона в растворе данного фонового электролита и определение потенциала полуволны со-

ставляет основу качественного полярографического анализа. Однако потенциал полуволны существенно зависит от среды, природы и концентрации фонового электролита. Особое значение имеет наличие в растворе веществ, способных к комплексообразованию с определяемым ионом. Присутствие в исследуемом растворе лиганда смещает потенциал полуволны в отрицательную область, что используется для определения состава и констант устойчивости координационных соединений. Сдвиг потенциала полуволны при введении в раствор лиганда значительно расширяет возможности полярографического анализа, позволяя создавать условия для определения нескольких компонентов в одном растворе без их предварительного разделения.

Если в растворе находится несколько веществ, потенциалы полуволны которых различаются на 100 мВ и больше, то на полярограмме будет не одна волна, а несколько – по числу восстанавливаемых ионов.

***Инверсионная вольтамперометрия.*** Существенное увеличение чувствительности дает инверсионная вольтамперометрия. Идея метода инверсионной полярографии состоит в выделении определяемого элемента из очень разбавленного раствора на ртутной капле или тонкой пленке ртути на графитовом электроде или просто на графитовом электроде электролизом с последующим анодным растворением полученной амальгамы. Процесс накопления происходит при потенциале, соответствующем предельному току. Зависимость силы тока от напряжения при анодном растворении имеет вид пика, глубина которого пропорциональна концентрации определяемого иона, а потенциал минимума определяется природой иона. Предел обнаружения в инверсионной вольтамперометрии на 2-3 порядка ниже предела обнаружения в обычных полярографических методиках. Чем больше продолжительность накопительного электролиза, тем большее

количество металла перейдет из раствора в ртутную каплю и тем больше возрастет чувствительность анализа. Например, при анализе растворов, в которых концентрация определяемого элемента составляет  $10^{-9}$  моль/л, время электролиза доходит до 1 ч.

Вольтамперометрический метод применяют для определения большинства металлов, а также многих органических соединений, которые могут быть определены в различных природных и технических объектах. Возможно количественное определение нескольких элементов без предварительного разделения. Широко используют полярографический метод для анализа биологических материалов и пищевых продуктов.

Интенсивно развиваются также современные вольтамперометрические методы: с быстрой разверткой потенциала, переменного тока, инверсионная, импульсная и т.д.

Основными достоинствами метода являются быстрота анализа, возможность определения нескольких веществ в смеси без предварительного разделения, достаточно высокая точность и применимость к анализу небольших содержаний определяемого элемента. Погрешность полярографического анализа в обычных условиях составляет  $\pm 2\%$  для растворов концентрации порядка  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  моль/л и около  $\pm 5\%$  для более разбавленных.

В процессе *амперометрического титрования* после прибавления отдельных порций реактива отмечают силу тока при напряжении, соответствующем величине предельного тока. По этим данным строят кривую амперометрического титрования в координатах сила тока – объем титранта и графически находят точку эквивалентности. В качестве индикаторного электрода в амперометрическом титровании обычно применяются вращающиеся платиновые, графитовые и другие твердые электроды. Аналитические возможности метода

амперометрического титрования широки – почти все элементы и большое число органических соединений. Достоинство метода – избирательность, так как можно подобрать потенциал, при котором в электрохимической реакции участвует только одно вещество из многокомпонентной смеси.

Для амперометрического титрования характерна экспрессность, его можно проводить в разбавленных растворах (до  $10^{-5}$  моль/л и меньше) и анализировать мутные и окрашенные растворы. Нижний предел чувствительности метода  $10^{-6}$  моль/л. Аппаратурное оформление установок амперометрического титрования несложно.

### ***Лабораторная работа 12.***

#### **Определение содержания серной кислоты методом кондуктометрического титрования**

##### ***Цель работы:***

1. Освоить навыки кондуктометрического титрования.
2. Научиться определять содержание анализируемого вещества методом кондуктометрического титрования.

***Оборудование:*** кондуктометр, колбы мерные объёмом 100 мл – 2 шт., пипетки объёмом 10 мл – 2 шт., бюретка объёмом 25 мл, магнитная мешалка.

***Реактивы:*** 0,1н KOH, 0,1н H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

##### ***Методика выполнения работы***

Определение основывается на взаимодействии раствора сильного основания с сильной кислотой.

1. *Подготовка прибора к работе.* Собрать установку для кондуктометрического титрования. Electrodes and cell to be rinsed under stream of deionized water, after that twice to be rinsed with distilled water. The device to be switched on

сеть и подготовить его к работе 9 (прил.1). Бюретку заполнить раствором КОН.

2. *Стандартизация раствора КОН по  $H_2C_2O_4$ .* В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 10 мл стандартного раствора  $H_2C_2O_4$ , доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Отбирают 10 мл полученного раствора в электролитическую ячейку, добавляют дистиллированную воду до полного погружения электродов, включают магнитную мешалку и начинают титрование, приливая раствор КОН порциями по 0,5 мл, после приливания каждой порции титранта измеряют электрическую проводимость в растворе. Титрование продолжают до тех пор, пока не обнаружат излом на кривой титрования, после чего снимают показания еще в 4-5 точках, записывая данные (табл.19).

Таблица 19

Экспериментальные данные

$V_{\text{КОН}}, \text{ мл}$	$\kappa, \text{ мкСм/м}$
0	
0,5	
1,0	
1,5 и т.д.	

По полученным данным строят кривую титрования в координатах  $\kappa$  (показание прибора) – объем титранта. Находят объем титранта в точке эквивалентности и рассчитывают концентрацию раствора КОН (73):

$$C_{\text{н КОН (практ)}} = C_{\text{н ст.р-ра}} \cdot V_{\text{ст.р-ра}} / V_{\text{КОН (т.э.)}}, \quad (73)$$

где  $C_{\text{н КОН (практ)}}$  – практическая молярная концентрация эквивалента КОН, моль-экв/л;

$C_{\text{н ст.р-ра}}$  – молярная концентрация эквивалента стандартного раствора, моль-экв/л;

$V_{\text{ст. р-ра}}$  – объём стандартного раствора, мл;

$V_{\text{KOH (т.э.)}}$  – объём KOH в точке эквивалентности, мл.

3. *Анализ исследуемого раствора.* Исследуемый раствор серной кислоты, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой. Пипеткой отбирают 10 мл полученного раствора в электролитическую ячейку, добавляют воду до полного погружения электродов и включают мешалку. Титруют раствором KOH, приливая его порциями по 0,5 мл и в каждой точке записывая электрическую проводимость раствора. Титрование продолжают до тех пор, пока не обнаружат излом на кривой титрования, после чего снимают показания еще в 4-5 точках, записывая данные (табл.19).

По полученным данным строят кривую титрования в координатах  $\alpha$  (показание прибора) – объём титранта. Находят объём титранта в точке эквивалентности и рассчитывают концентрацию и массу серной кислоты в растворе.

4. *Расчет концентрации серной кислоты по правилу пропорциональности (74):*

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (практ.)}} = V_{\text{KOH (т.э.)}} \cdot C_{\text{KOH (практ.)}} / V_{\text{задачи}}, \quad (74)$$

где  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (практ.)}}$  – практическая молярная концентрация эквивалента  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , моль-экв/л;

$V_{\text{KOH (т.э.)}}$  – объём KOH в точке эквивалентности, мл;

$C_{\text{KOH (практ.)}}$  – практическая молярная концентрация эквивалента KOH, моль-экв/л;

$V_{\text{задачи}}$  – объём  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , мл.

5. *Расчет массы серной кислоты (75):*

$$m_{\text{нав}} = C_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (практ.)}} \cdot \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{(л)}}, \quad (75)$$

где  $m_{\text{нав}}$  – масса навески, г;

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (практ.)}}$  – практическая молярная концентрация эквивалентов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (нормальность), моль-экв/л;

$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  – эквивалентная масса  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , г/моль-экв;

$V$  – объём раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , л.

6. *Теоретическое задание.* Выполнить задание № 3 по теме «Потенциометрия. Кондуктометрия» (см. Варианты заданий для самостоятельной работы).

*Вопросы для самоконтроля*

1. Измерение какого свойства лежит в основе кондуктометрического анализа? В каких единицах это свойство измеряется и с помощью каких устройств?

2. Что такое кондуктометрическое титрование и как его практически провести? Для каких целей можно использовать кондуктометрическое титрование?

3. Каков вид кривой титрования смеси сильной и слабой кислот щелочью?

4. Как найти объемы щелочи, израсходованные на титрование каждого из компонентов смеси кислот?

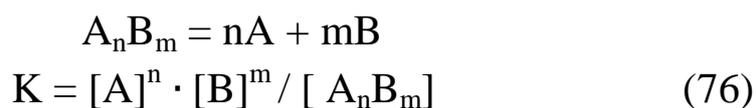
5. Что такое вольтамперометрия? Для чего используют данный метод?

6. Что такое полярография? Кто открыл данный метод? Какие электроды используют в данном методе?

## Классификация методов концентрирования и разделения

**Осаждение** – один из наиболее распространенных методов разделения веществ. В процессе осаждения происходит образование новой фазы – осадка малорастворимого соединения (прил.2, табл.1). При этом определяемый компонент распределяется между двумя фазами: часть его переходит в осадок, а другая часть остается в состоянии динамического равновесия в исходной фазе – в растворе, из которого проводилось осаждение. Наибольшее допустимое содержание определяемого компонента в исходном растворе после разделения 0,1%. В осадок не должно перейти более 0,1% мешающего компонента. Если эти условия выполняются, разделение методом осаждения можно считать полным.

Условием образования осадка является превышение в растворе табличного значения произведения растворимости (ПР). Равновесие осадка с его насыщенным раствором, в котором он диссоциирует нацело, можно описать химическим уравнением с соответствующей константой равновесия (76):



где  $K$  – константа равновесия;

$[A]^n$ ,  $[B]^m$ ,  $[A_nB_m]$  – равновесные молярные концентрации веществ  $A$ ,  $B$ ,  $A_nB_m$ , моль/л.

*Произведение растворимости* – это произведение концентрации ионов в соответствующих степенях, определяемых опытным путём (77):

$$ПР = K \cdot [A_nB_m] = [A]^n \cdot [B]^m \quad (77)$$

Здесь представлено выражение для концентрационного произведения растворимости. Более правильным было бы использование активностей компонентов.

В соответствии с правилом ПР, если концентрация од-

ного из ионов, входящих в выражение ПР, увеличивается, то концентрация другого уменьшается. Это действие одноименного иона лежит в основе многих методик концентрирования.

Концентрирование методом осаждения может быть выполнено двумя путями: осаждением матрицы и осаждением микрокомпонентов. В первом случае осаждение связано с большим расходом реагентов, длительностью процесса, а большая масса осадка может вызвать потери микрокомпонентов. Этим способом можно концентрировать примеси при анализе, например, свинца и его соединений путем осаждения матрицы в виде сульфата.

В случае осаждения микрокомпонентов, масса осадка обычно мала и возникают трудности с его выделением. В этом случае чаще всего используют органические осадители, имеющие высокую молекулярную массу.

Разделение веществ методом осаждения может быть осуществлено следующими способами.

1. Определяемый компонент и мешающий находятся в растворе: путем осаждения переводят один из компонентов в другую фазу – осадок.

2. Компоненты находятся в осадке: путем растворения переводят один из компонентов в другую фазу – раствор.

3. Комбинированный способ: если оба компонента находятся в растворе, сначала осаждают оба компонента, затем один из них переводят в раствор, а другой остается в осадке. Если мешающим является не один компонент, а несколько, выбирают один из следующих приемов разделения:

а) подбирают селективный осадитель, позволяющий отделить определяемый компонент (при этом мешающие компоненты остаются в растворе);

б) подбирают групповой (или общий) осадитель, дающий возможность отделить все мешающие компоненты (определяемый компонент при этом остается в растворе);

в) осаждают совместно определяемый и все мешающие компоненты, затем обрабатывают осадок растворителем, переводящим определяемый компонент в раствор (мешающие компоненты при этом остаются в осадке).

Степень разделения веществ методом осаждения зависит от целого ряда факторов, важнейшие из которых: растворимость осаждаемого соединения, избыток осаждающего реагента, природа образующегося химического соединения, рН раствора и др.

*Соосаждение* для концентрирования микроэлементов применяется существенно чаще, чем осаждение.

*Соосаждением* называют захват осадком (коллектором) посторонних ионов, которые сами по себе в данных условиях осадков не образуют, т.е. ПР которых еще не достигнуто и поэтому в отсутствие других осадков они не осаждаются. Соосаждение – это распределение микрокомпонентов, вызванное выделением коллектора в твердую фазу; оно представляет собой одновременный переход микро- и макрокомпонентов в формирующуюся твердую фазу осадка.

Известны следующие механизмы включения микрокомпонента в твердую фазу: адсорбция, образование смешанных химических соединений или изоморфных смешанных кристаллов, окклюзия. Возможен также механический захват, т.е. включение сравнительно малых количеств других фаз в образующуюся твердую фазу. При соосаждении может преобладать какой-либо один из указанных процессов, но чаще всего наблюдается сочетание различных механизмов соосаждения.

*Адсорбция* – это захват ионов, полярных молекул и других примесей поверхностью твердого тела (адсорбента). Этот процесс объясняется наличием на поверхности твердой фазы свободного силового поля, создаваемого электростатически неуравновешенными периферийными частицами. Микро-

компонент адсорбируется осадком, если заряд поверхности противоположен по знаку заряду адсорбируемого иона. Адсорбция, зависит главным образом от удельной поверхности адсорбента и наиболее характерна для веществ с высокоразвитой поверхностью (например, для аморфных или мелкокристаллических осадков сульфидов, гидроксидов, галогенидов серебра и др.). На величину адсорбции влияют концентрация адсорбированных ионов, температура, природа адсорбируемых ионов. Адсорбция снижается при повышении температуры и при уменьшении концентрации адсорбируемых ионов или адсорбирующей поверхности.

*Химическое соосаждение* связано с образованием химических соединений между примесями в растворе и веществом твердой фазы или адсорбированными на ней примесями. Например, при пропускании  $\text{H}_2\text{S}$  через раствор  $\text{PbCl}_2$  выделяется осадок  $\text{PbS}$ . При избытке  $\text{PbCl}_2$  в растворе образуется комплекс  $[\text{PbCl}]^+$  и с осадком  $\text{PbS}$  соосаждается  $[\text{PbCl}]_2\text{S}$ .

*Изоморфное соосаждение* (сокристаллизация) – это явление образования общей кристаллической решетки смешанных кристаллов двумя или более различными по составу веществами (например,  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{RaSO}_4$ ;  $\text{NH}_4\text{I}$  и  $\text{RbI}$ ).

*Окклюзия* – это захват примесей раствора внутрь кристалла. Причиной окклюзии может быть как механический захват примесей, обрастающих затем новыми слоями кристаллической решетки, так и образование химических соединений между основным осадком и соосаждаемой примесью.

Явление соосаждения широко используют в аналитической практике как простой и эффективный способ извлечения следов элементов из сильно разбавленных растворов, в которых произведение растворимости осадка не достигается. Соосаждая микрокомпоненты на формирующихся осадках макрокомпонентов, повышают концентрацию примесей в 10-20 тысяч раз и более. Выделенные осадки отфильтровывают,

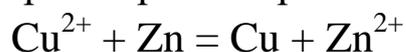
промывают и растворяют в возможно меньшем объеме подходящего растворителя. Полученный аналитический концентрат анализируют обычными методами.

В качестве коллекторов используют гидроксиды железа, алюминия и некоторых других катионов; сульфиды кадмия, ртути и др.; карбонат кальция, гидрокарбонат железа и др.; сульфаты бария, кальция и др.; малорастворимые органические соединения: нафтолы, о-оксихинолин и др. Коллектор должен обладать достаточной избирательностью действия по отношению к осаждаемому микрокомпоненту, достаточной плотностью, способствующей быстрому оседанию микрокомпонента, хорошей растворимостью в кислотах или других растворителях, не должен мешать последующему определению микрокомпонента или, в крайнем случае, легко от него отделяться.

В методах осаждения следует упомянуть ряд электрохимических методов: электроосаждение и цементацию.

*Электроосаждение* основано на явлении электролиза. Контролируя значение потенциала электрода можно добиться практически полного выделения на электроде нужного компонента без совместного осаждения сопутствующих компонентов.

*Цементация* – один из наиболее простых методов электрохимического концентрирования. Примером может служить осаждение меди из раствора на порошке цинка по реакции:



*Дистилляция, сублимация, отгонка* – эти методы концентрирования основаны на использовании разницы коэффициентов распределения в гетерогенных системах жидкость – пар (дистилляция) или твердое вещество – газ (сублимация). Отгонка после химических реакций основана на переведении микрокомпонентов или матричных элементов в легколетучие соединения в результате химических реакций.

Дистилляция подразделяется на простую отгонку, ректификацию, выпаривание. Простая отгонка – это одноступенчатый процесс, применяемый для разделения компонентов с сильно различными физическими свойствами. Ректификация является многоступенчатым дистилляционным процессом разделения, который осуществляется в специальных колонках. С ее помощью разделяют компоненты с близкими свойствами. Выпаривание – широко распространенный метод концентрирования в анализе вод, кислот, органических растворителей, когда пробу выпаривают до небольшого конечного объема или досуха.

**Флотация** – это метод концентрирования и разделения смесей твердых частиц веществ, основанный на различии в их смачивании. Процесс флотации заключается в обработке суспензии измельченного образца специальными реагентами – собирателями обладающими поверхностно-активными свойствами, которые адсорбируются на поверхности извлекаемых частиц и понижают их смачиваемость. Затем через суспензию пропускают мелкие пузырьки воздуха. В присутствии реагентов-пенообразователей на поверхности образуется довольно устойчивый слой пены, обогащенный извлекаемыми компонентами. Сущность элементарного акта флотации заключается в прилипании пузырька воздуха к поверхности частицы и вынос ее в пену над поверхностью суспензии.

Флотацию осуществляют в специальных ячейках, которые обеспечивают введение и диспергирование воздуха, разделение суспензии и пены, удаление продуктов обогащения.

Для концентрирования микрокомпонентов из растворов используют ионную флотацию, основанную на образовании малорастворимых соединений или комплексов с последующим переводом их в пену. Для ионной флотации характерны высокая степень абсолютного концентрирования микроэлементов.

**Экстракция** – наиболее распространенный метод концентрирования. Постоянно развиваются теоретические основы этого метода: оформилась классификация экстракционных систем, многое делается для установления состава, структуры и свойств извлекаемых соединений, определения зависимости экстракции металлов от состава водной фазы, природы экстрагента, концентрации извлекаемого элемента и температуры; исследовано взаимное влияние элементов в различных системах; все больше внимания уделяется рациональному сочетанию экстракции и методов последующего определения.

Экстракционные методы пригодны для абсолютного и относительного концентрирования, извлечения в экстракт микроэлементов или матрицы, индивидуального и группового выделения элементов при анализе разнообразных промышленных и природных объектов. Важными достоинствами экстракционных методов являются универсальность по отношению к природе выделяемых элементов и их концентрации (найжены условия экстракции практически всех элементов в самых разнообразных условиях), простота и быстрота осуществления. Как правило, экстракция обеспечивает и высокую эффективность концентрирования, и совмещаемость с разнообразными методами определения.

Экстракция – это метод выделения, разделения и концентрирования веществ, основанный на распределении растворенного вещества между двумя не смешивающимися жидкими фазами. Наибольшее распространение имеют системы, в которых одной фазой является вода, а второй – органический растворитель. Разделение осуществляется благодаря различной растворимости компонентов в водном растворе и в органическом растворителе.

Разделение осуществляют следующим образом: после добавления всех необходимых химических веществ водный

раствор и экстрагент помещают в делительную воронку или специальный аппарат – экстрактор, смесь встряхивают в течение определенного времени, затем оставляют до полного расслоения жидкостей и нижнюю фазу сливают. Аналитическое определение можно проводить непосредственно в экстракте либо после выделения анализируемых объектов из экстракта путем выпаривания, перегонки, кристаллизации или рекстракции соответствующим раствором.

Жидкость-жидкостная экстракция описывается *законом распределения Нернста*, справедливым для случая, когда одно индивидуальное вещество распределяется между двумя жидкими фазами 1 и 2 и находится в обеих фазах в одной и той же химической форме при равновесном состоянии и постоянных температуре и давлении. Отношение концентраций распределяющегося вещества в обеих фазах является величиной постоянной, не зависящей от общей концентрации (или правильной активности) вещества. Эта величина, называемая константой распределения  $K_D$ , описывается уравнением закона распределения (78):

$$K_D^a = a_1/a_2, \quad (78)$$

где  $K_D^a$  – константа распределения;

$a_1, a_2$  – активности вещества в первой и второй фазах соответственно.

Это идеальный и редко встречающийся в неорганическом анализе случай. Многочисленные процессы, протекающие в обеих фазах осложняют экстракционное равновесие.

Константа распределения зависит от химической природы экстрагируемого вещества и растворителей, от температуры и не зависит от количества экстрагируемого вещества, от объемов фаз и присутствия посторонних веществ, если они не реагируют с экстрагируемым веществом и не изменяют рН среды. Для достаточно разбавленных растворов активности в уравнении распределения можно заменить равновес-

ными концентрациями. Часто величина  $K_D$  приблизительно равна отношению растворимостей вещества в каждом из растворителей.

Экстракция может осложняться процессами полимеризации, сольватации, ионизации и другими в обеих фазах, поэтому при количественном описании экстракционного концентрирования вместо  $K_D$  используют *коэффициент распределения*, равный отношению суммарных концентраций всех форм экстрагируемого вещества в одной фазе к суммарной концентрации всех его форм в другой фазе (79):

$$D_c = C_{M(\text{орг})} / C_{M(\text{вод})}, \quad (79)$$

где  $D_c$  – коэффициент распределения;

$C_{M(\text{орг})}$ ,  $C_{M(\text{вод})}$  – концентрация веществ в органической и водной фазе, моль/л.

Коэффициент распределения зависит от рН раствора, константы распределения и др.

Для фактора разделения двух элементов А и В используют выражение, причем  $D_A > D_B$  (80):

$$S = \frac{D_A}{D_B}, \quad (80)$$

где  $S$  – фактор разделения;

$D_A, D_B$  – коэффициенты распределения А и В.

Степень извлечения (процент экстракции) следующим образом связана с коэффициентом распределения:

$$R = \frac{100 \cdot D}{D + \frac{V_B}{V_O}}, \quad (81)$$

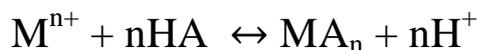
где  $R$  – степень извлечения (процент экстракции);

$D$  – коэффициент распределения;

$V_B, V_O$  – равновесные объемы водной и органической фаз.

Важное значение для выбора условий концентрирования имеет константа экстракции  $K_{ex}$ , являющаяся константой равновесия гетерогенной химической реакции экстракции.

Так, для иона металла, экстракция которого протекает по уравнению:



константа экстракции равна (82):

$$K_{ex} = \frac{[MA_n] \cdot [H^+]^n}{[M^{n+}] \cdot [HA]^n} \quad (82)$$

где  $K_{ex}$  – константа экстракции;

$[MA_n]$ ,  $[H^+]$ ,  $[M^{n+}]$ ,  $[HA]$  – равновесные молярные концентрации, моль/л.

Экстракционное концентрирование применяют при анализе речной и морской воды, промышленных стоков и других объектов.

Разработаны два варианта экстракционного концентрирования. В первом варианте в органическую фазу переходят группы элементов-примесей, а основа остается в водной фазе. Во втором варианте в органическую фазу переходит элемент-основа, примеси же остаются в водной фазе. В сочетании с экстракционным концентрированием применяют физико-химические методы анализа, например спектрофотометрию.

### *Вопросы для самоконтроля*

1. Какие химические и физико-химические методы используют для разделения и концентрирования?
2. Что такое осаждение и соосаждение?
3. Для чего и как осуществляют отгонку?
4. Что такое экстракция? Для чего используют экстракционное концентрирование?
5. Что такое флотация? В чём заключается её сущность?
6. Каким законом описывается жидкость-жидкостная экстракция?

**Хроматография: адсорбционная, распределительная.  
Хемосорбция.  
Хроматомасс-спектральный анализ**

Хроматографический метод анализа разработан русским ботаником М.С. Цветом в 1903 году. В первых же работах с помощью этого метода Цвет установил, что считавшийся однородным зеленый пигмент растений хлорофилл на самом деле состоит из нескольких веществ. При пропускании экстракта зеленого листа через колонку, заполненную порошком мела, и промывании петролейным эфиром он получил несколько окрашенных зон, что говорило о наличии в экстракте нескольких веществ.

*Хроматографию* можно определить как процесс, основанный на многократном повторении актов сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента. Вещество подвижной фазы непрерывно вступает в контакт с новыми участками сорбента и частью сорбируется, а сорбированное вещество контактирует со свежими порциями подвижной фазы и частично десорбируется. При постоянной температуре адсорбция увеличивается с ростом концентрации раствора или давления газа.

Зависимость количества поглощенного вещества от концентрации раствора или давления газа при постоянной температуре называют *изотермой адсорбции*. Математически эта зависимость может быть выражена уравнением Лэнгмюра (83):

$$n = n_{\infty} \cdot \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (83)$$

где  $n$  – количество адсорбционного вещества при равновесии;

$n_{\infty}$  – максимальное количество вещества, которое может быть адсорбировано на данном адсорбенте;

$b$  – постоянная;  
 $c$  – концентрация.

По Лэнгмюру, на поверхности твердого тела имеется некоторое число мест с минимальной энергией, расположенных через определенные интервалы по всей поверхности. Их число равно  $n_{\infty}$ . На этих местах могут адсорбироваться молекулы из раствора или газа. В области небольших концентраций изотерма линейна и уравнение Лэнгмюра переходит в выражение (84):

$$n = n_{\infty} \cdot b \cdot c \quad (84)$$

Это уравнение линейной адсорбции. Область линейной адсорбции иногда называют также областью Генри. Однако известны случаи, когда зависимость количества адсорбированного вещества от концентрации раствора или давления газа не отвечает этим двум формулам. Изотерма адсорбции может быть, например, вогнутой или S-образной. Это может быть вызвано образованием на поверхности адсорбента не моно-, а полимолекулярного слоя, что не предусматривается теорией Лэнгмюра, а также тем, что поверхность реальных твердых тел неоднородна.

Хроматографические методы классифицируют по общим признакам:

1) по агрегатному состоянию среды разделяемой смеси компонентов различают газовую, жидкостную и газо-жидкостную фазы.

*Газовая* хроматография – подвижной фазой в газовой хроматографии является газ или пар.

*Жидкостная* хроматография – подвижной фазой служит жидкость.

*Газо-жидкостная* хроматография основана на пропускании анализируемой смеси газов или паров летучих веществ через колонку, наполненную твердым пористым инертным

носителем, который пропитан нелетучей жидкостью (неподвижной фазой).

2) по механизму (или химизму) процесса разделения различают адсорбционную, ионообменную, распределительную, осадочную и окислительно-восстановительную.

*Адсорбционная* хроматография основана на различной способности компонентов к адсорбции на том или ином сорбенте. Адсорбция и десорбция веществ в колонке происходит под действием межмолекулярных сил.

*Ионообменная* хроматография основана на обменной адсорбции, т.е. ионы, содержащиеся в хроматографируемом растворе, обмениваются на эквивалентное количество подвижных ионов, входящих в состав ионообменника. Хроматограммы при этом образуются в результате различной способности к обмену ионов хроматографируемого раствора. Реакция ионного обмена обратима.

*Распределительная* хроматография основана на распределении растворенных веществ между двумя несмешивающимися растворителями. Следовательно, в распределительной хроматографии используют различия в коэффициентах распределения хроматографируемых веществ между двумя несмешивающимися жидкостями – подвижным и неподвижным растворителями. Различие коэффициентов распределения определяет неодинаковую скорость движения компонентов смеси, поэтому в конечном итоге образуется хроматограмма, состоящая из отдельных зон компонентов смеси.

*Осадочная* хроматография основана на принципе последовательного осаждения малорастворимых соединений. При пропускании анализируемого раствора через носитель, смешанный с соответствующим осадителем, образуется осадочная хроматограмма, причем пространственное размещение образующихся осадков сверху вниз по колонке происходит в порядке увеличения их растворимости.

*Окислительно-восстановительная* хроматография главным образом разделяет смеси неорганических веществ. Она обусловлена различиями в скоростях окислительно-восстановительных реакций, протекающих между окислителем и восстановителем, содержащимися в составе наполнителя колонки, и ионами анализируемого раствора, а также удерживанием продуктов реакции в порах носителя на месте их образования.

3) по форме (технике) проведения хроматографического процесса различают колоночную, плоскостную и капиллярную.

*Колоночная* хроматография – разделение проводят в колонке.

*Плоскостная* хроматография – разделение проводят на бумаге или в тонком слое сорбента.

*Капиллярная* хроматография – в качестве колонки используют капилляры диаметром 0,05-1 мм и длиной до 1000 м. Капилляры выполняют функцию твердого носителя, стенки их покрыты слоем неподвижной жидкой или твердой фазы.

4) по способу относительного перемещения фаз различают фронтальную, проявительную (элюентную) и вытеснительную.

*Фронтальный метод* – это простейший по методике вариант хроматографии. Он состоит в том, что через колонку с адсорбентом непрерывно пропускают анализируемую смесь. В растворе, вытекающем из колонки, определяют концентрацию каждого компонента и строят график в координатах концентрация вещества – объем раствора, прошедшего через колонку. Эту зависимость называют выходной кривой.

*Проявительный (элюентный) метод* – при работе по этому методу в колонку вводят порцию анализируемой смеси, содержащей компоненты А и В в растворителе, колонку не-

прерывно промывают газом-носителем или растворителем. При этом компоненты анализируемой смеси разделяются на зоны: хорошо сорбирующееся вещество В занимает верхнюю часть колонки, а менее сорбирующийся компонент А будет занимать нижнюю часть.

*Вытеснительный метод* – анализируемую смесь компонентов А и В в растворителе вводят в колонку и промывают раствором вещества D (вытеснитель), которое сорбируется лучше, чем любой из компонентов анализируемой смеси. Концентрация раствора при хроматографировании не уменьшается в отличие от проявительного метода. Существенным недостатком вытеснительного метода является частое наложение зоны одного вещества на зону другого, поскольку зоны компонентов в этом методе не разделены зоной растворителя.

Основные узлы приборов: отечественная промышленность и зарубежные фирмы выпускают большое количество хроматографов самых различных типов. Для проведения хроматографического разделения методами бумажной, тонкослойной и некоторыми другими видами хроматографии используются простые установки, которые могут быть собраны в любой химической лаборатории. Независимо от сложности устройства основными узлами хроматографической установки являются дозатор (система ввода пробы), хроматографическая колонка и детектор. Кроме того, в установке имеются устройства для подачи газа-носителя или растворителя, для преобразования импульса детектора в соответствующий сигнал и некоторые другие.

*Дозатор* предназначен для точного количественного отбора пробы и введения ее в хроматографическую колонку. Одним из основных требований к дозатору являются воспроизводимость размера пробы и постоянство условий ее введения в колонку. Кроме того, введение пробы не должно вызывать резкого изменения условий работы колонки и других уз-

лов хроматографической установки, а внутренняя поверхность дозатора не должна обладать каталитической или адсорбционной активностью по отношению к пробе. Газообразные и жидкие пробы обычно вводят с помощью специальных шприцев, прокалывая в месте ввода пробы каучуковую мембрану. Нередко в лабораторной практике в качестве дозатора применяется медицинский шприц. Твердые пробы вводятся в хроматограф или после перевода их в раствор, или непосредственным испарением пробы в нагретом дозаторе, куда она вводится с помощью игольного ушка.

В *хроматографической колонке* происходит разделение компонентов. Колонки весьма различны по форме, размерам и конструкционным материалам. Применяются прямые, спиральные и другие колонки длиной от 1-2 м и менее до нескольких десятков метров. Внутренний диаметр колонок составляет обычно несколько миллиметров. В зависимости от свойств анализируемой системы в качестве конструкционных материалов для колонок чаще всего используют сталь, латунь, медь, стекло и др. Материал колонки должен обладать определенной химической инертностью по отношению к компонентам пробы.

*Адсорбент*, наполняющий колонку, должен обладать рядом свойств: необходимой селективностью, достаточной механической прочностью, химической инертностью к компонентам смеси и быть доступным. Выбор адсорбента зависит от агрегатного состояния фаз, методики хроматографирования и других факторов.

*Детектор* предназначен для обнаружения изменений в составе газа, прошедшего через колонку. Показания детектора обычно преобразуется в электрический сигнал и передаются фиксирующему или записывающему прибору. Основными характеристиками детектора являются чувствительность, пределы детектирования, инерционность и диапазон линей-

ной зависимости между концентрацией и величиной сигнала. Детекторы подразделяются на дифференциальные, которые отражают мгновенное изменение концентрации, и интегральные, суммирующие изменение концентрации за некоторый отрезок времени.

Широкое распространение для анализа смесей неизвестного состава приобретает *хроматомасс-спектрометрия* – газовые или жидкостные хроматографы с масс-спектрометрическим датчиком. Здесь эффективно сочетаются возможности техники хроматографического разделения и масс-спектрометрической идентификации веществ. Масс-спектрометр при этом работает в режиме обнаружения одного или нескольких ионов, фрагментов молекул.

В масс-спектрометре из анализируемого вещества формируют молекулярный пучок, который подвергают воздействию потока электронов. Под действием электронов вещество разлагается на множество несущий заряд осколков, после чего они попадают в ускоритель и далее разделяются в магнитном поле в соответствии с соотношением  $m/e$ . Каждое вещество имеет свой специфический набор пиков на спектрограмме. При введении в прибор анализируемой пробы компьютер соотносит пики на хроматограмме к одному из веществ, хранящихся в базе данных.

Хроматомасс-спектрометрический метод позволяет осуществлять как качественное, так и количественное определение различных соединений, присутствующих в анализируемой пробе, определять индивидуальные вещества и отдельные классы веществ.

Общая характеристика хроматографических методов: хроматография является эффективным методом разделения и анализа сложных по составу газообразных и жидких смесей. Твердые вещества могут быть проанализированы после перевода их в жидкое (растворенное) или газообразное состояние.

Качественный и количественный анализ проводится по характеристикам удерживания.

Универсальность газовой и газожидкостной хроматографии значительно возрастает при сочетании хроматографического разделения и анализа компонентов масс-спектральным или иным подходящим методом.

Жидкостная распределительная хроматография особенно эффективна при разделении веществ, близких по химическим свойствам, например, аминокислот. В органическом и биохимическом анализе большое значение имеет бумажная хроматография – простейший вариант хроматографического метода, обладающий высокой чувствительностью. Более воспроизводимые результаты дает тонкослойная хроматография, широко применяемая в анализе лекарств, биохимических проб и различных природных объектов. Ионообменная хроматография ценна как метод разделения сложных смесей ионов и как метод концентрирования микропримесей. Успешно развиваются также новые хроматографические методы, например, высокоэффективная жидкостная хроматография.

### ***Лабораторная работа 13.***

#### **Разделение ионов железа и кобальта, количественное определение железа методом круговой (радиальной) бумажной хроматографии**

##### ***Цель работы:***

1. Освоить навыки выполнения анализа методом бумажной хроматографии.
2. Научиться определять содержание анализируемого вещества методом бумажной хроматографии.

***Оборудование:*** фотоколориметр КФК-3-01, колбы мерные объёмом 50 мл – 7 шт., пипетки объёмом 10 мл – 2 шт., чашка Петри – 2 шт., стакан объёмом 50 мл – 1 шт., фильтровальная бумага «синяя лента».

**Реактивы:** элюент: конц. HCl, ацетон, н-бутанол, вода в соотношении 2:3:4:1 по объёму; ацетон, 2М HCl, 4М NH<sub>4</sub>SCN, насыщенный раствор NH<sub>4</sub>SCN в ацетоне, железо-аммонийные квасцы (NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O) с концентрацией 0,05 мг/мл Fe<sup>3+</sup>.

**Сущность метода:** разделение ионов железа (III) и кобальта (II) основано на различии в величинах коэффициентов движения этих катионов при использовании в качестве элюента концентрированной HCl, ацетона, н-бутанола, воды в соотношении 2:3:4:1 по объёму. Ионы железа продвигаются практически вместе с фронтом растворителя. За ними на хроматограмме располагаются ионы кобальта.

В качестве проявителя используют насыщенный ацетоновый раствор тиоционата аммония, который с ионами Fe<sup>3+</sup> даёт красное, а с ионами Co<sup>2+</sup> – синее окрашивание.

Количественный анализ на Fe<sup>3+</sup> проводят фотометрическим методом.

### **Методика выполнения работы**

1. **Хроматографирование.** Взять фильтр, вырезать полоску (фитиль) шириной примерно 1 см, укоротить её на треть, нанести микропипеткой в центр фильтра у основания 1 мкл (0,01 мл) анализируемой смеси в 2-3 приёма. После каждого нанесения пятну дать просохнуть. Диаметр пятна на листе не должен превышать 3 мм. На дно чашки Петри налить 10-15 мл подвижного растворителя, опустить в него фитиль, положить фильтр на чашку Петри, накрыть второй чашкой. Когда растворитель пройдёт по бумаге 2/3 пути до стенок чашки Петри, хроматограмму достать, высушить под тягой, проявить опрыскиванием из пульверизатора насыщенным раствором тиоционата аммония в ацетоне, рассчитать коэффициент движения – расстояние от точки нанесения раствора до переднего фронта распространения (85):

$$R_f = r / R, \quad (85)$$

где  $R_f$  – коэффициент движения;

$r$  – расстояние, пройденное аминокислотой, мм;

$R$  – расстояние, пройденное растворителем, мм.

2. *Определение содержания  $Fe^{3+}$ .* Количественный анализ на ионы  $Fe^{3+}$  проводят методом экстрагирования с последующим фотометрированием.

Экстрагирование. Вырезать окрашенную зону локализации  $Fe^{3+}$ , отступив от грани пятна на 3 мм, поместить в стакан ёмкостью 50 мл, прилить 10 мл ацетона, 3 капли 2М HCl, оставить на 10-15 минут до обесцвечивания. Экстракт перенести в мерную колбу ёмкостью 50 мл. Бумагу, оставшуюся в стакане промыть дважды дистиллированной водой порциями по 10 мл. Промывные воды прилить к экстракту в колбе, сюда же добавить 5 мл 4М  $NH_4SCN$ , довести водой до метки, перемешать.

Фотометрирование. Перед проведением анализа исследуемого раствора, необходимо построить градуировочный график.

*Приготовление серии стандартных растворов.* Для построения градуировочного графика взять раствор железоаммонийных квасцов с концентрацией 0,05 мг/мл  $Fe^{3+}$ , приготовить из него 5 стандартных растворов, для этого в мерные колбы ёмкостью 50 мл прилить пипеткой поочерёдно 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2 мл квасцов, добавить по 3 капли 2М HCl, по 5 мл 4М  $NH_4SCN$ , довести водой до метки, перемешать.

Раствор-фон приготовить также, как и стандартные растворы, но без добавления рабочего раствора железоаммонийных квасцов.

Измерить абсорбцию по истечении 5 минут после приготовления растворов.

*Выбор светофильтра.* Провести фотометрирование стандартного раствора с наибольшей концентрацией со всеми светофильтрами поочерёдно. Для выполнения анализа выби-

рают тот светофильтр, которому соответствует наибольшая абсорбция (оптическая плотность) (прил. 1).

*Построение градуировочного графика.* Измерить абсорбцию стандартных растворов. Построить градуировочный график в координатах А (абсорбция) –  $C_{Fe^{3+}}$ , мг/мл (концентрацию  $Fe^{3+}$ ). Заполнить данные таблицы (табл.20).

Таблица 20

Экспериментальные данные

Номер стандартного раствора	Объём рабочего раствора, мл	Концентрация стандартного раствора (мг/мл)	Абсорбция стандартного раствора

Рассчитать концентрацию  $Fe^{3+}$  в каждом стандартном растворе (86):

$$C_{Fe^{3+}} = \frac{C_{\text{раб.р-ра}} \cdot V_{\text{раб.р-ра}}}{V_{\text{колбы}}}, \quad (86)$$

где  $C_{Fe^{3+}}$  – концентрация стандартного раствора, мг/мл;

$C_{\text{раб.р-ра}}$  – концентрация рабочего стандартного раствора, мг/мл;

$V_{\text{раб.р-ра}}$  – объём рабочего стандартного раствора, мл;

$V_{\text{колбы}}$  – объём мерной колбы, мл.

*Определение содержания  $Fe^{3+}$  в анализируемом растворе.* Измерить оптическую плотность анализируемого раствора. Найти концентрацию  $Fe^{3+}$  в растворе по градуировочному графику. Вычислить массу  $Fe^{3+}$  в 50 мл анализируемого раствора (87):

$$m_{Fe^{3+}} = C_{Fe^{3+}} \cdot V_{\text{колбы}} \quad (87)$$

где  $m_{Fe^{3+}}$  – масса  $Fe^{3+}$ , г;

$C_{Fe^{3+}}$  – концентрация  $Fe^{3+}$ , г/мл;

$V_{\text{колбы}}$  – объём колбы, мл.

**Лабораторная работа № 14.**  
**Определение содержания нитратов в техническом образце селитры методом ионообменной хроматографии**

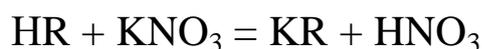
**Цель работы:**

1. Научиться работать с ионообменными смолами.
2. Определение содержания нитратов методом ионообменной хроматографии

**Оборудование:** хроматографическая колонка, заполненная катионитом в  $H^+$ -форме; мерные колбы, 100 мл – 2 шт; пипетка, 20 мл; колбы конические – 3 шт; бюретка, 25 мл; стакан, 100 мл – 3 шт..

**Реактивы:** раствор KOH 0,1 моль-экв/л; раствор HCl – 4М; индикатор – метиловый оранжевый;  $KNO_3$  (кр).

**Сущность метода:** ионообменная хроматография обычно используется для анализа селитр (нитратов кальция, натрия, аммония, кальция), так как определение содержания их другими методами затруднительно. При пропускании через катионит, например, раствора калиевой селитры происходит следующая ионообменная реакция:



Количество азотной кислоты, образующееся при этом, эквивалентно количеству нитрата калия. Поэтому, оттитровав её раствор щёлочью, можно вычислить содержание нитрата калия в анализируемом растворе.

**Методика выполнения работы**

Внимание! Катионит должен все время находиться под слоем жидкости толщиной 5-6 мм.

1. *Подготовка катионита к работе.* Высота слоя адсорбента должна быть 10 см при внутреннем диаметре колонки 1 см.

Перед началом работы катионит необходимо перевести  $H^+$ -форму. Для этого пропускают через колонку 40 мл 4 М раствора  $HCl$ , заливая каждую последующую порцию до верха после того, как слой жидкости над смолой станет равным 5-6 мм со скоростью  $\sim 2$  мл/мин (1 капля в секунду).

Для удаления избытка кислоты колонку промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы  $H^+$  по метиловому оранжевому. После пропускания 40-50 мл воды в чистый стакан собрать 1-2 мл фильтрата и добавить к нему 1-2 капли индикатора. Если раствор окрасится в красный цвет, отмывку смолы продолжить. Если фильтрат приобрел желтый или оранжевый цвет – катионит готов к работе.

*2. Хроматографирование исследуемого раствора.* Анализируемый раствор (задача), полученный в мерной колбе вместимостью 100 мл, довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

Пипеткой на 20 мл внести анализируемый раствор в верхнюю часть колонки. Раствор фильтровать со скоростью 2 мл/мин. Когда толщина слоя над ионитом станет равной 5-6 мм, добавить порцию дистиллированной воды объемом 10 мл и продолжить фильтрацию. Вытекающий из колонки элюат собрать в мерную колбу объемом 100 мл.

Для полного вымывания выделившейся в результате реакции обмена кислоты через колонку необходимо пропустить 30-40 мл дистиллированной воды порциями по 10 мл каждая, собирая элюат в ту же мерную колбу. Полноту вымывания проверить по реакции с метиловым оранжевым (п.1). Если раствор окрасился в розовый цвет, его из стакана слить в мерную колбу с элюатом и продолжить промывание смолы водой.

Если проба окрасилась в желтый цвет, промывание катионита прекратить, а объем элюата в мерной колбе довести водой до метки и перемешать.

Пипеткой объемом 20 мл отобрать аликвоты в три колбы для титрования, добавить в каждую по 1-2 капли метилового оранжевого.

### 3. Титрование элюата.

Бюретку заполнить стандартным раствором КОН. Возможны два варианта титрования:

а) *Индикация точки эквивалентности с помощью индикатора*: окрашенные в красный цвет пробы анализируемого раствора оттитровать раствором КОН до появления оранжевой окраски. Определить эквивалентные объемы КОН, пошедшие на титрование всех проб, и найти среднее значение

б) *Потенциометрическая индикация точки эквивалентности*: весь фильтрат с азотной кислотой оттитровать раствором гидроксида калия потенциометрическим методом с использованием схемы, составленной из индикаторного стеклянного электрода и хлорсеребряного электрода в качестве электрода сравнения.

4. *Расчет массы нитрата калия*. Выполнить расчет по формуле (88):

$$m = \frac{V_k}{V_{\text{пип}}} \cdot C_{\text{н КОН}} \cdot V_{\text{ср КОН}} \cdot M_{\text{KNO}_3} \quad (88)$$

где  $m$  – масса  $\text{KNO}_3$ , г;

$V_k$  – объем мерной колбы, мл;

$V_{\text{пип}}$  – объем пипетки, мл;

$C_{\text{н КОН}}$  – нормальность титранта, моль-экв/л;

$V_{\text{ср КОН}}$  – среднее значение эквивалентного объема раствора КОН, израсходованного на титрование, мл;

$M_{\text{KNO}_3}$  – молярная масса  $\text{KNO}_3$ , г/моль.

После проведения эксперимента необходимо залить ионообменную колонку водой.

### Вопросы для самоконтроля

1. В чем сущность методов хроматографии?

2. Какие ионообменные смолы применяют в хроматографии? 3. Какие устройства используются в качестве дозаторов?
4. Почему избегают наносить большое количество пробы при хроматографировании?
5. Классификация методов бумажной хроматографии. Какую роль играет хроматографическая бумага в этом методе?
6. В чем сущность распределительной хроматографии на бумаге? Дать определение коэффициенту подвижности  $R_f$ .
7. Как выполняется качественный и количественный анализ методом распределительной хроматографии на бумаге?
8. Какова техника выполнения восходящей, нисходящей и круговой хроматографии?
9. В чем сущность осадочной хроматографии на бумаге?
10. Что такое стартовая линия и хроматографическая зона?
11. Что является основой техники тонкослойной хроматографии? Какие сорбенты используют при выполнении эксперимента?

## ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

### Задание 1. Способы выражения концентрации растворов, приготовление растворов, методы количественного определения

#### *Вариант 1*

*Задача 1.* Сделать расчет на приготовление:

1. 300 г 5% раствора карбоната натрия из к.г.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;
2. 250 мл 0,8н раствора  $\text{HCl}$  из 30% ( $\rho = 1,149$  г/мл);
3. Рассчитать  $\omega$ ,  $C_n$  и  $C_m$  раствора ( $\rho = 1,087$  г/мл), в 500 мл которого содержится 40 г  $\text{NaOH}$ .

*Задача 2.* Для определения содержания ионов аммония в воде фотоколориметрическим методом необходимо приготовить рабочий раствор с концентрацией 0,005 мг/мл  $\text{NH}_4^+$ . Рассчитайте навеску х.ч.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , необходимую для приготовления 250 мл раствора с данной концентрацией.

*Задача 3.* Для приготовления 50 мл стандартного раствора  $\text{Cu}^{2+}$  было взято 5 мл рабочего раствора с концентрацией 1 мг/мл  $\text{Cu}^{2+}$ . Определите концентрацию полученного стандартного раствора.

#### *Вариант 2*

*Задача 1.* Сделать расчет на приготовление:

1. 450 г 6% раствора сульфата меди из к.г.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;
2. 100 мл 0,5н раствора  $\text{HNO}_3$  из 40% ( $\rho = 1,246$  г/мл);
3. Рассчитать  $\omega$ ,  $C_n$  и  $C_m$  раствора ( $\rho = 1,072$  г/мл), в 1 л которого содержится 80 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

*Задача 2.* Как из рабочего раствора  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  с концентрацией 0,1мг/мл P приготовить 50 мл стандартного раствора с концентрацией 0,002 мг/мл P?

*Задача 3.* Для определения содержания калия в почве методом пламенной фотометрии необходимо приготовить рабо-

чий раствор с концентрацией 0,1 мг/мл калия. Рассчитайте навеску х.ч. хлорида калия, необходимую для приготовления 0,5л раствора данной концентрации.

### **Вариант 3**

*Задача 1.* Сделать расчет на приготовление:

1. 200 г 3% раствора глауберовой соли из к.г.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;
2. 0,5 л 0,18н раствора хлорида кальция из 10% ( $\rho = 1,083$  г/мл);
3. Рассчитать  $\omega$ ,  $C_n$  и  $C_m$  раствора ( $\rho = 1,06$  г/мл), в 2 л которого содержится 120 г  $\text{MgSO}_4$ .

*Задача 2.* При определении меди фотоколориметрическим методом 4 мл рабочего раствора с концентрацией 4 мг/мл  $\text{Cu}^{2+}$  налили в мерную колбу на 100 мл, добавили 10 мл раствора аммиака и 1 каплю конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и довели водой до метки. Какова концентрация меди в полученном растворе?

*Задача 3.* Как из рабочего раствора с концентрацией 0,2 мг/мл  $\text{Cr}^{+3}$  приготовить 25 мл стандартного раствора с концентрацией 0,04 мг/мл  $\text{Cr}^{3+}$ ?

### **Вариант 4**

*Задача 1.* Сделать расчет на приготовление:

1. 450 г 6% раствора хлорида бария из к.г.  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
2. 500 мл 0,5Н раствора КОН из 20% ( $\rho = 1,176$  г/мл);
3. Рассчитать  $\omega$ ,  $C_n$  и  $C_m$  раствора ( $\rho = 1,139$  г/мл), в 300 мл которого содержится 60 г серной кислоты.

*Задача 2.* Для определения содержания хлоридов в воде методом нефелометрии необходимо приготовить рабочий раствор с концентрацией 0,1 мг/мл  $\text{Cl}^-$ . Рассчитайте навеску х.ч.  $\text{NaCl}$  (в мг), необходимую для приготовления 200 мл раствора с данной концентрацией.

*Задача 3.* В мерную колбу на 25 мл налили 0,5 мл раствора соли кобальта с концентрацией 100 мкг/мл  $\text{Co}^{2+}$  и довели объем водой до метки. Какова концентрация раствора?

### **Вариант 5**

*Задача 1.* Сделать расчет на приготовление:

1. 120 г 20% раствора щавелевой кислоты из к.г.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
2. 2 л 1,2М раствора азотной кислоты из 36% ( $\rho = 1,22$  г/мл);
3. Рассчитать  $\omega$ ,  $C_n$  и  $C_m$  раствора ( $\rho = 1,306$  г/мл), в 0,5 л которого содержится 106 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

*Задача 2.* Как из рабочего раствора с концентрацией 0,2 мг/мл  $\text{Cr}^{+3}$  приготовить 25 мл стандартного раствора с концентрацией 0,04 мг/мл  $\text{Cr}^{3+}$ ?

*Задача 3.* Для определения содержания нитритов в воде методом фотокалориметрии необходимо приготовить рабочий раствор с концентрацией 1 мг/мл  $\text{NO}_2^-$ . Рассчитайте навеску х.ч. нитрита калия, необходимую для приготовления 250 мл раствора данной концентрации.

### **Вариант 6**

*Задача 1.* Сделать расчет на приготовление:

1. 350 г 3% раствора нитрата меди из к.г.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;
2. 1,5 л 0,2н раствора  $\text{HCl}$  из 10% ( $\rho = 1,047$  г/мл);
3. Рассчитать процентную, молярную и нормальную концентрацию раствора ( $\rho = 1,18$  г/мл), в 200 мл которого содержится 40 г  $\text{CuSO}_4$ .

*Задача 2.* При проведении фотоколориметрического определения аммиака в природной воде с реактивом Несслера для приготовления 50 мл стандартного раствора взято 3,0 мл рабочего раствора с концентрацией 0,05 мг/мл  $\text{NH}_4^+$ . Определите концентрацию полученного раствора.

*Задача 3.* Как приготовить 25мл стандартного раствора с концентрацией 0,006 мг/мл  $\text{Ni}^{2+}$  из рабочего раствора с концентрацией 0,05 мг/мл  $\text{Ni}^{2+}$ ?

### **Вариант 7**

*Задача 1.* Сделать расчет на приготовление:

1. 800 г 9% раствора сульфата марганца из к.г.  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;
2. 0,5 мл 0,5М раствора хлорида кальция из 16% ( $\rho = 1,1384$  г/мл);
3. Рассчитать  $\omega$ ,  $C_n$  и  $C_m$  раствора ( $\rho = 1,09$  г/мл), в 500 мл которого содержится 50 г  $\text{AlCl}_3$ .

*Задача 2.* Для определения содержания фосфора в водной вытяжке из почвы методом фотоколориметрии необходимо приготовить рабочий раствор с концентрацией 0,2мг/мл Р. Рассчитайте навеску х.ч. дигидрофосфата калия, необходимую для приготовления 250 мл раствора с данной концентрацией.

*Задача 3.* Как приготовить 25 мл стандартного раствора меди с концентрацией 0,02 мг/мл  $\text{Cu}^{2+}$  из рабочего раствора с концентрацией 0,1 мг/мл  $\text{Cu}^{2+}$ ?

### **Вариант 8**

*Задача 1.* Сделать расчет на приготовление:

1. 420 г 1,5% раствора буры из к.г.  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;
2. 250 мл 0,15н раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  из 10% ( $\rho = 1,0532$  г/мл);
3. Рассчитать процентную, молярную и нормальную концентрацию раствора ( $\rho = 1,203$  г/мл), в 300 мл которого содержится 60 г хлорида бария.

*Задача 2.* В мерную колбу на 100 мл налили 5 мл рабочего раствора с концентрацией 100 мкг/мл  $\text{Zn}^{2+}$ , довели объем до метки водой. Какова концентрация полученного раствора?

*Задача 3.* Для определения марганца в воде методом атомно-абсорбционного анализа необходимо приготовить рабочий раствор с концентрацией 1 мг/мл  $Mn^{2+}$ . Рассчитайте навеску х.ч. сульфата марганца  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ ; необходимую для приготовления 250 мл раствора данной концентрации.

### **Вариант 9**

*Задача 1.* Сделать расчет на приготовление:

1. 300 г 3,5% раствора сульфата железа из к.г.  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ;
2. 250 мл 0,4н раствора серной кислоты из 40% ( $\rho = 1,303$  г/мл);
3. Рассчитать процентную, молярную и нормальную концентрацию раствора ( $\rho = 1,384$  г/мл), в 0,5 л которого содержится 160 г КОН.

*Задача 2.* Как приготовить 50 мл стандартного раствора меди с концентрацией 4 мкг/мл  $Cu^{2+}$  из рабочего раствора с концентрацией 100 мкг/мл?

*Задача 3.* В мерную колбу на 25 мл поместили 2 мл рабочего раствора с содержанием кобальта 100 мкг/см<sup>3</sup> и довели объем до метки водой. Какова концентрация полученного раствора (в мкг/мл)?

### **Вариант 10**

*Задача 1.* Сделать расчет на приготовление:

1. 500 г 9% раствора нитрата магния из к.г.  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ;
2. 300 мл 0,5н раствора  $H_3PO_4$  из 18% ( $\rho = 1,19$  г/мл);
3. Рассчитать  $C_H$  и  $C_M$  10% раствора хлорида алюминия ( $\rho = 1,090$  г/мл).

*Задача 2.* Для определения железа фотоколориметрическим методом в поливочной воде необходимо приготовить 0,2 л рабочего раствора с концентрацией 0,1 мг/мл  $Fe^{3+}$ . Рассчитайте навеску химически чистых железоаммонийных квасцов  $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  для приготовления данного раствора (в граммах).

*Задача 3.* В мерную колбу на 50 мл поместили 2 мл рабочего раствора с концентрацией 100 мкг/мл  $\text{Co}^{2+}$ , довели объем водой до метки. Какова концентрация полученного стандартного раствора (мкг/мл)?

### ***Вариант 11***

*Задача 1.* Сделать расчет на приготовление:

1. 500 г 4% раствора хлорида меди из к.г.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
2. 2 л 0,2н раствора хлорида кальция из 12% ( $\rho = 1,1015$  г/мл);
3. Рассчитать  $C_n$  и  $C_m$  14% раствора сульфата меди ( $\rho = 1,155$  г/мл).

*Задача 2.* Как приготовить 25 мл стандартного раствора с концентрацией 0,04 мг/мл  $\text{Al}^{3+}$  из рабочего раствора с концентрацией 0,2мг/мл  $\text{Al}^{3+}$ ?

*Задача 3.* Для определения меди в сточной воде фотоколориметрическим методом необходимо приготовить рабочий раствор с концентрацией 2 мг/мл  $\text{Cu}^{2+}$ . Рассчитайте навеску х.ч. медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , необходимую для приготовления 0,5 л раствора с данной концентрацией.

### ***Вариант 12***

*Задача 1.* Сделать расчет на приготовление:

1. 0,5 кг 5% раствора нитрата хрома из к.г.  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;
2. 0,5 л 2н раствора гидроксида аммония из 10% ( $\rho = 0,958$  г/мл);
3. Рассчитать  $C_n$  и  $C_m$  16% раствора сульфата аммония ( $\rho = 1,092$  г/мл).

*Задача 2.* Как приготовить 50 мл стандартного раствора с концентрацией 0,06 мг/мл  $\text{Zn}^{2+}$  из рабочего раствора с концентрацией 0,5 мг/мл?

*Задача 3.* Для приготовления 25 мл раствора взяли 2 мл рабочего раствора с концентрацией 10 мкг/мл и довели водой до метки. Какова концентрация полученного раствора?

### ***Вариант 13***

*Задача 1.* Сделать расчет на приготовление:

1. 350 г 8% раствора хлорида олова из к.г.  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
2. 250 мл 0,55н раствора сульфата магния из 20% ( $\rho = 1,22$  г/мл);
3. Рассчитать  $C_n$  и  $C_m$  30% раствора серной кислоты ( $\rho = 1,219$  г/мл).

*Задание 2.* Для определения сульфатов в воде методом турбидиметрии необходимо приготовить рабочий раствор с концентрацией 0,04 мг/мл  $\text{SO}_4^{2-}$ . Рассчитайте навеску х.ч.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , необходимую для приготовления 0,2 л раствора с данной концентрацией.

*Задание 3.* Как приготовить 25 мл стандартного раствора железа с концентрацией 10 мкг/мл  $\text{Fe}^{3+}$  из рабочего раствора с концентрацией 500 мкг/мл  $\text{Fe}^{3+}$ ?

### ***Вариант 14***

*Задача 1.* Сделать расчет на приготовление:

1. 250 г раствора хлорида железа с массовой долей 10% из к.г.  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;
2. 500 мл 0,25н раствора фосфорной кислоты из 12% ( $\rho = 1,1$  г/мл);
3. Рассчитать  $\omega$ ,  $C_n$  и  $C_m$  раствора ( $\rho = 1,072$  г/мл), в 0,6 л которого содержится 50г сульфата натрия.

*Задача 2.* Для определения кадмия в почве атомно-адсорбционным методом необходимо приготовить 250 мл раствора с концентрацией 0,5 мг/мл  $\text{Cd}^{2+}$ . Рассчитайте навеску х.ч. нитрата кадмия  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , которую необходимо взять.

*Задача 3.* Как приготовить 50 мл стандартного раствора с концентрацией 200 мкг/мл  $\text{Ni}^{2+}$  из рабочего раствора с концентрацией 1 мг/мл  $\text{Ni}^{2+}$ ?

### ***Вариант 15***

*Задача 1.* Сделать расчет на приготовление:

1. 0,4 кг 10% раствора соды из к.г.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;
2. 200 мл 0,2Н раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  из 18% ( $\rho = 1,2$  г/мл);
3. Рассчитать  $C_n$  и  $C_m$  10% раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\rho = 1,1$  г/мл).

*Задача 2.* В мерную колбу на 100 мл поместили 10 мл рабочего раствора с концентрацией 0,004 мг/мл  $\text{NH}_4^+$ , довели водой до метки. Какова концентрация полученного раствора?

*Задача 3.* Как приготовить 25 мл стандартного раствора железа с концентрацией 10 мкг/мл  $\text{Co}^{2+}$  из рабочего раствора с концентрацией 500 мкг/мл  $\text{Fe}^{3+}$ ?

## **Задание 2. Титриметрические методы анализа**

### ***Вариант 1***

*Задача 1.* 7,2500 г технического NaOH растворили в мерной колбе на 500 мл. При титровании на 10 мл раствора NaOH расходуется 8 мл раствора HCl ( $K_{\text{HCl}}=0,9990$  к 0,1н). Сколько процентов NaOH в образце?

*Задача 2.* 15 мл  $\text{NaHCO}_3$  реагирует с 13 мл 0,1250н HCl. Определите массу гидрокарбоната натрия, содержащегося в 500 мл раствора. Расчет произведите а) через нормальность А.Р. по правилу пропорциональности и б) через титр титранта по определяемому компоненту –  $T(\text{HCl}/\text{NaHCO}_3)$ .

*Задача 3.* Для определения железа в растворе  $\text{FeSO}_4$  его оттитровали перманганатом калия, нормальность которого 0,025. Определите массу растворенного железа, если на титрование израсходовано 12,22 мл титранта.

*Задача 4.* Навеска 0,9850 г смеси нитратов бария и кальция растворена в мерной колбе на 200 мл. Объем анализируемого раствора, взятого для титрования, 20 мл. При титровании с хромогеном расходуется 18,00 мл 0,05н трилона Б, а при титровании с мурексидом – 10,15 мл. Определите процентное содержание бария и кальция в смеси.

### ***Вариант 2***

*Задача 1.* 15,1525 г технической серной кислоты растворили в мерной колбе на 1 литр. При титровании на 15 мл раствора  $H_2SO_4$  расходуется 12 мл раствора NaOH ( $K_{NaOH}=1,2000$  к 0,1н). Сколько процентов  $H_2SO_4$  в образце?

*Задача 2.* Из навески 1,3000 г химического чистой  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  приготовлено 200 мл раствора. При титровании на 15 мл раствора щавелевой кислоты расходуется 16 мл раствора KOH. Определите массу KOH, содержащуюся в 300 мл раствора. Сделайте расчет а) через нормальность А.Р. по правилу пропорциональности и б) через титр по определяемому компоненту –  $T(H_2C_2O_4/KOH)$ .

*Задача 3.* Железная проволока массой 0,1400 г растворена без доступа воздуха в разбавленной серной кислоте. На титрование полученного раствора сульфата железа (II) израсходовано 14,80 мл приблизительно 0,05н раствора перманганата калия с поправочным коэффициентом 0,9143. Определите процентное содержание железа в образце.

*Задача 4.* Смесь карбонатов бария и кальция массой 0,3825 г растворена в мерной колбе на 100 мл. Объем анализируемого раствора, взятый для титрования, 15,00 мл. При титровании с хромогеном расходуется 10,50 мл 0,0552н трилона Б, а при титровании с мурексидом – 5,85 мл. Определите процентное содержание карбоната бария и кальция в образце.

### **Вариант 3**

*Задача 1.* 2,1060 г технического NaOH растворили в мерной колбе на 500 мл 25 мл полученного раствора оттитровали 24,50 мл HCl ( $K_{\text{HCl}}=0,9850$  к 0,1н). Сколько процентов NaOH в образце?

*Задача 2.* 25 мл HCl реагирует с 20 мл 0,15н NaOH. Определите массу хлороводорода, содержащуюся в 200 мл исследуемого раствора. Сделайте расчет а) через нормальность А.Р. по правилу пропорциональности и б) через титр по определяемому компоненту –  $T(\text{NaOH}/\text{HCl})$ .

*Задача 3.* Из навески 1,2640 г химически чистого оксалата натрия приготовлено 200 мл стандартного раствора. Какой объем приблизительно 0,05н раствора перманганата калия с поправочным коэффициентом 0,9864 расходуется на титрование 20,00 мл стандартного раствора?

*Задача 4.* Навеска смеси хлоридов цинка и кальция массой 1,0025 г растворена в мерной колбе на 250 мл. Объем анализируемого раствора, взятого для титрования, 25,00 мл. При титровании с хромогеном расходуется 20,50 мл 0,0582н раствора трилона Б, при титровании с мурексидом – 15,25 мл. Определите процентное содержание хлорида цинка и хлорида кальция в смеси.

### **Вариант 4**

*Задача 1.* 11,6500 г технической серной кислоты растворили в мерной колбе на 100 мл. 25 мл данного раствора оттитровали 26,80 мл раствора KOH ( $K_{\text{KOH}}=1,1240$  к 0,1н). Сколько процентов серной кислоты в образце?

*Задача 2.* На нейтрализацию 20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  потребовалось 25 мл 0,12н раствора KOH. Определите массу  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащуюся в 150 мл исследуемого раствора. Расчет сделайте а) через

нормальность А.Р. по правилу пропорциональности и б) через титр по определяемому компоненту – Т(КОН/Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

*Задача 3.* Из 0,7000 г технической щавелевой кислоты приготовлено 200 мл раствора. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовано 16,20 мл приблизительно 0,05н раствора перманганата калия с поправочным коэффициентом 1,0058. Определите процентное содержание Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub>·2Н<sub>2</sub>О в образце.

*Задача 4.* Какую навеску MgSO<sub>4</sub>·7Н<sub>2</sub>О следует взять для приготовления стандартного раствора объемом 250 мл, чтобы на титрование 20 мл его расходовалось не больше 25 мл 0,05н раствора трилона Б?

### ***Вариант 5***

*Задача 1.* 3,5070 г технического КОН растворили в мерной колбе на 500 мл. При титровании на 10 мл КОН расходуется 12 мл НСl (К<sub>НСl</sub>=0,9500 к 0,1н). Сколько процентов КОН в образце?

*Задача 2.* Из навески 1,3288 г технической соды было приготовлено 100 мл раствора. 20 мл этого раствора реагирует с 25 мл 0,1254н НСl. Определите процентное содержание Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в образце технической соды. Сделайте расчет а) через нормальность А.Р. по правилу пропорциональности и б) через титр по определяемому компоненту –Т(НСl/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

*Задача 3.* Сколько граммов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержится в руде, если на титрование железа (после растворения руды и восстановления железа до двухвалентного) расходуется 12,20 мл приблизительно 0,05н раствора перманганата калия с поправочным коэффициентом 1,0025?

*Задача 4.* Навеска смеси хлоридов кальция и алюминия массой 0,5360 растворена в мерной колбе на 100 мл. Объем ана-

лизируемого раствора, взятый для титрования, 10 мл. На титрование с хромогеном расходуется 15 мл раствора трилона Б с нормальностью равной 0,0485, а с мурексидом – 8,5 мл. Определите процентное содержание кальция и алюминия в образце.

### **Вариант 6**

*Задача 1.* На нейтрализацию 15 мл КОН затратилось 20 мл  $H_2SO_4$  ( $K_{H_2SO_4} = 0,9800$  к 0,1н). Сколько граммов КОН в 200 мл раствора?

*Задача 2.* Из навески 7,0500 г технической буры приготовили 250 мл раствора. При титровании на 10 мл раствора буры расходуется 12 мл 0,0985н HCl. Определите процентное содержание  $Na_2B_4O_7$  в образце. Расчет сделайте а) через нормальность А.Р. по правилу пропорциональности и б) через титр по определяемому компоненту –  $T(HCl/Na_2B_4O_7)$ .

*Задача 3.* Сколько граммов оксалата натрия в растворе, на титрование которого расходуется 21,30 мл приблизительно 0,05н раствора перманганата калия с поправочным коэффициентом 1,0128?

*Задача 4.* Навеска смеси хлоридов магния и кальция массой 0,3850 г растворена в мерной колбе на 100 мл. Объем анализируемого раствора, взятый для титрования, 10,00 мл. На титрование с хромогеном расходуется 13,50 мл 0,05н раствора трилона Б, а с мурексидом – 7,25 мл. Определите процентное содержание хлорида магния и хлорида кальция в образце.

### **Вариант 7**

*Задача 1.* На титрование 35 мл раствора КОН расходуется 13 мл раствор  $H_2SO_4$  ( $K_{H_2SO_4} = 0,9200$  к 0,1н). Сколько граммов КОН в 250 мл раствора?

*Задача 2.* 25 мл раствора гидроксида калия нейтрализуется 22,6 мл 0,0965н HCl. Сколько граммов калия содержится в 150 мл исследуемого раствора? Сделайте расчет а) через нормаль-

ности А.Р. по правилу пропорциональности и б) через титр по определяемому компоненту –  $T(\text{HCl}/\text{K}^+)$ .

*Задача 3.* Титр перманганата калия по железу равен 0,005585 г/мл. На титрование раствора сульфата железа (II), полученного после соответствующей обработки 0,7025 г руды, израсходовано 22,35 мл раствора перманганата. Определите процентное содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в руде.

*Задача 4.* Определите граммное содержание нитратов алюминия и кальция в 200 мл раствора, если на титрование 20 мл его с хромогеном израсходовано 15 мл 0,05н раствора трилона Б, а с мурексидом – 11,20 мл.

### ***Вариант 8***

*Задача 1.* На титрование 10 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  расходуется 11 мл раствора  $\text{NaOH}$  ( $K_{\text{NaOH}}=0,9700$  к 0,1н). Сколько граммов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 250 мл раствора?

*Задача 2.* 25 мл 0,11н раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нейтрализуется 28,5 мл раствора гидроксида калия. Сколько граммов калия содержится в 250 мл исследуемого раствора? Расчет сделайте а) через нормальность А.Р. по правилу пропорциональности и б) через титр по определяемому компоненту –  $T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{K}^+)$ .

*Задача 3.* Навеска железного купороса 15,9900 г растворена в мерной колбе на 500 мл. На титрование 15 мл этого раствора израсходовано 17,80 мл 0,05н раствора перманганата калия. Сколько процентов  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  содержал образец?

*Задача 4.* Определите граммное содержание ионов кальция и алюминия в растворе, если на титрование его с хромогеном израсходовано 18 мл 0,0485н раствора трилона Б, а с мурексидом – 10,50 мл.

### **Вариант 9**

*Задача 1.* Определите массу NaOH в 200 мл исследуемого раствора, если при титровании на 15 мл раствора NaOH затрачивается 10 мл раствора HCl ( $K_{\text{HCl}}=1,1000$  к 0,1н).

*Задача 2.* Из навески 0,9450 г технической  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  было приготовлено 100 мл раствора. При титровании на 10 мл раствора щавелевой кислоты расходуется 9,85 мл 0,1026н NaOH. Определите процентное содержание щавелевой кислоты в образце. Расчет сделайте а) через нормальность А.Р. по правилу пропорциональности и б) через титр по определяемому компоненту –  $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ .

*Задача 3.* Для стандартизации раствора перманганата калия приготовлено 250 мл стандартного раствора оксалата аммония из навески 0,3100 г. Рассчитайте титр перманганата калия по железу (II), если при титровании на 10 мл стандартного раствора расходуется 11,2 мл титранта.

*Задача 4.* Навеска смеси карбонатов магния и кальция массой 0,6515 г растворена в мерной колбе на 250 мл. На титрование берется 25 мл этого раствора. При титровании с хромогеном расходуется 22,50 мл 0,0515н раствора трилона Б, а при титровании с мурексидом – 10,10 мл. Определите процентное содержание карбонатов магния и кальция в образце.

### **Вариант 10**

*Задача 1.* Определите массу  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 250 мл раствора, если при титровании на 15 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  расходуется 18 мл раствора KOH ( $K_{\text{KOH}}=1,2000$  к 0,1н).

*Задача 2.* Из навески 0,6800 г химически чистой  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  приготовлено 100 мл раствора. При титровании на 10 мл этого раствора щавелевой кислоты расходуется 12,5 мл раствора KOH. Рассчитайте, сколько граммов KOH содержится в 200

мл раствора. Расчет сделайте а) через нормальность А.Р. по правилу пропорциональности и б) через титр по определяемому компоненту –  $T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{KOH})$ .

*Задача 3.* Рассчитайте навеску нитрита натрия, которую следует растворить в колбе на 250 мл, если на взаимодействие с 10 мл этого раствора расходуется 15 мл 0,0528н раствора перманганата калия.

*Задача 4.* Две навески смеси нитратов кальция и цинка по 0,0525 г растворены в произвольных объемах и оттитрованы 0,048н раствором трилона Б: 1-я – с хромогеном – 18 мл трилона Б, 2-я – с мурексидом – 10 мл. Рассчитайте процентное содержание кальция и цинка в смеси.

### ***Вариант 11***

*Задача 1.* На титрование 20 мл раствора NaOH расходуется 22,40 мл раствора HCl ( $K_{\text{HCl}}=0,9325$  к 0,1н). Сколько граммов NaOH в 250 мл раствора?

*Задача 2.* Из навески 4,5120 г технического NaCl было приготовлено 2 л раствора. На титрование 20 мл этого раствора расходуется 23 мл 0,02н раствора нитрата серебра. Сколько процентов NaCl содержится в образце? Расчет сделайте а) через нормальность А.Р. по правилу пропорциональности и б) через титр по определяемому компоненту –  $T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl})$ .

*Задача 3.* Навеска технического образца нитрита калия 0,3280 г растворена в мерной колбе на 200 мл. При титровании на 20 мл этого раствора расходуется 21,50 мл 0,048н раствора перманганата калия. Рассчитайте содержание азота в образце.

*Задача 4.* Определите граммовое содержание хлоридов магния и кальция в 250 мл раствора, если на титрование 25 мл

его с хромогеном расходуется 20,50 мл 0,05н раствора трилона Б, а с мурексидом – 10,25 мл.

### **Вариант 12**

*Задача 1.* На титрование 15 мл раствора КОН расходуется 17 мл раствора HCl ( $K_{\text{HCl}}=0,9500$  к 0,1н). Сколько граммов КОН в 100 мл раствора?

*Задача 2.* Из навески 1,5060 г технического КОН было приготовлено 200 мл раствора. На титрование 15 мл КОН расходуется 14 мл раствора 0,1н  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Сколько процентов КОН содержится в образце технического гидроксида калия? Рассчитайте а) через нормальность А.Р. по правилу пропорциональности и б) через титр по определяемому компоненту –  $T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{KOH})$ .

*Задача 3.* Навеска технического железного купороса 2,3254 г растворена в мерной колбе на 200 мл. На титрование 20 мл полученного раствора расходуется 18,50 мл приблизительно 0,05н раствора перманганата калия с поправочным коэффициентом 1,0347. Определите процентное содержание сульфата железа (II) в техническом образце.

*Задача 4.* Навеска смеси нитратов кальция и бария 0,3528 г растворена в мерной колбе на 100 мл. На титрование 15 мл полученного раствора с хромогеном расходуется 12 мл трилона Б 0,04955н, а с мурексидом – 6 мл. Определите процентное содержание нитратов кальция и бария в смеси.

### **Вариант 13**

*Задача 1.* На титрование 20 мл раствора  $\text{NaHCO}_3$  расходуется 25 мл раствора HCl ( $K_{\text{HCl}}=1,2500$  к 0,1 н). Определите массу гидрокарбоната натрия в 500 мл раствора.

*Задача 2.* Из навески 7,6800 г буры было приготовлено 200 мл раствора. При титровании на 20 мл раствора буры расхо-

дуются 22 мл раствора 0,0985н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Определите процентное содержание  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Расчет сделайте а) через нормальность А.Р. по правилу пропорциональности и б) через титр по определяемому компоненту –  $T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ .

*Задача 3.* Рассчитайте навеску стандартного вещества оксалата натрия для стандартизации приблизительно 0,05н перманганата калия методом отдельных навесок, чтобы расход титранта не превышал 15 мл.

*Задача 4.* Определите граммовое содержание нитратов кальция и цинка в 250 мл раствора, если на титрование 25 мл его с хромогеном израсходовано 20 мл 0,05н раствора трилона Б, а с мурексидом – 12,50 мл.

#### ***Вариант 14***

*Задача 1.* Определите массу  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , содержащуюся в 0,5л исследуемого раствора, если при титровании на 15 мл р-ра  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  затрачивается 13,5 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $K_{\text{H}_2\text{SO}_4}=0,9800$  к 0,1н).

*Задача 2.* Из навески 2,5 г технической соды приготовлено 250 мл раствора. При титровании на 15 мл этого раствора расходуется 10 мл 0,12н  $\text{HCl}$ . Определите процентное содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в исследуемом образце. Расчет сделайте а) через нормальность А.Р. по правилу пропорциональности и б) через титр по определяемому компоненту –  $T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3)$ .

*Задача 3.* Из навески 0,3152 г химически чистого оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  приготовлено 100 мл стандартного раствора. Какой объем приблизительно 0,05н раствора перманганата калия израсходуется на титрование 10 мл стандартного раствора?

*Задача 4.* Для титрования 20 мл раствора, содержащего хлориды магния и кальция, расходуется 15 мл 0,05н раствора трилона Б в присутствии хромогена черного и 8,25 мл в присутствии мурексида. Рассчитайте процентное содержание магния и кальция в образце, если навеска их смеси 0,6250 г была растворена в общем объеме 200 мл.

### ***Вариант 15***

*Задача 1.* Определите массу хлороводорода, содержащегося в 250 мл раствора, если на титрование 10 мл раствора HCl расходуется 8 мл раствора KOH ( $K_{\text{KOH}}=1,0980$  к 0,1н).

*Задача 2.* Из навески 9,1560 г технического KOH был приготовлен 1 л раствора. При титровании на 10 мл раствора KOH расходуется 12 мл 0,1200н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Определите процентное содержание KOH в исследуемом образце. Расчет сделайте а) через нормальность А.Р. по правилу пропорциональности и б) через титр по определяемому компоненту –  $T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KOH})$ .

*Задача 3.* Какую навеску руды, содержащей 60% примесей оксида железа (III), надо взять для анализа, чтобы после соответствующей обработки ее на титрование полученной соли железа (II) расходовалось 20 мл 0,05н раствора перманганата калия?

*Задача 4.* Для титрования 15 мл раствора, содержащего ионы бария и кальция, расходуется 18,25 мл 0,045н раствора трилона Б в присутствии хромогена и 8,25 мл в присутствии мурексида. Рассчитайте процентное содержание бария и кальция в образце, если навеска смеси их карбонатов 0,7570 была растворена в общем объеме 250 мл.

### Задание 3. Потенциометрия. Кондуктометрия

Задача 1. Вычислить  $pH$  и  $a_{H^+}$  в растворе при 25°C по данным таблицы (табл. 20) и приложения (прил.3, табл.5).

Таблица 20

#### Экспериментальные данные

№ варианта	Гальванический элемент	E, В	$pH_{станд.}$ электрода
1	Хингидронно-водородный станд.	0,400	-
2	Водородно-каломельный насыщ.	0,760	-
3	Насыщ. каломельно-водородный	0,253	-
4	Насыщ. каломельно-хингидронный	0,360	-
5	Норм. каломельно-водородный	0,297	-
6	Хингидронно-насыщ. каломельный	0,119	-
7	Хингидронный концентрационный	0,194	2,08
8	Хингидронно-насыщ. каломельный	0,337	-
9	Насыщ. каломельно-водородный	0,434	-
10	Хингидронный концентрационный	0,260	2,08
11	Водородный концентрационный	0,300	2,08
12	Хингидронно-каломельный насыщ.	0,337	-
13	Насыщ. каломельно-водородный	0,410	-
14	Хингидронно-каломельный насыщ.	0,245	-
15	Хингидронно-каломельный насыщ.	0,300	-

Задача 2. Для определения содержания нитрата калия массой (m, г) технической селитры растворили в воде (объем раствора 250 мл). Методом прямой потенциометрии определили рК (табл. 21). Рассчитайте концентрацию анализируемого раствора (г/л  $KNO_3$ ) и определите содержание  $KNO_3$  в техническом образце (%).

Таблица 21

#### Экспериментальные данные

Данные	№ варианта							
	1	2	3	4	5	6	7	8
m, г	1,3444	1,4562	1,3896	1,3569	1,5389	1,2365	1,4598	1,7345
рК	1,29	1,36	1,45	1,89	1,28	1,79	1,39	1,53

Продолжение таблицы 21

Данные	№ варианта						
	9	10	11	12	13	14	15
m, г	1,1267	1,2786	1,9865	1,6579	1,4563	1,9876	1,3457
pK	1,78	1,85	1,53	1,25	1,46	1,39	1,84

**Задача 3.** Рассчитать активную концентрацию ионов по данным таблицы (табл. 22), указать, какие электроды используются в качестве измерительных (индикаторных) и электродов сравнения

Таблица 22

Экспериментальные данные

№ вар.	Определяемое значение	Экспериментальные значения
1	pNO <sub>3</sub>	4,08
2	pNa	1,41
3	pCa	2,20
4	pK	4,21
5	pH	7,18
6	pNa	2,04
7	pCl	1,31
8	pNO <sub>3</sub>	4,1
9	pNH <sub>4</sub>	3,45
10	pCa	3,68
11	pF	1,72
12	pNO <sub>3</sub>	3,99
13	pCl	2,31
14	pNa	1,92
15	pH	5,5

**Задача 4.** Определите содержание компонента в г/л, если при потенциометрическом титровании получены данные, указанные в таблице (табл.23).

Постройте дифференциальную и интегральную кривые титрования.

## Экспериментальные данные

№ вар.	А.Р./ $V_{A.P.}, \text{мл}$	Титрант/ $C_T$ моль-экв/л	Экспериментальные данные							
1	NaCl/ 10	AgNO <sub>3</sub> / 0,20	$V_{AgNO_3, \text{мл}}$	20	22	24	24,5	25	25,1	25,5
			$E, \text{мВ}$	330	340	369	387	515	604	641
2	NaOH/ 10	HCl/ 0,21	$V_{HCl, \text{мл}}$	12,0	14,0	14,5	15,0	15,5	16,0	
			$pH$	10,0	9,58	9,20	5,80	2,45	2,15	
3	HCl/ 20	NaOH/ 0,11	$V_{NaOH, \text{мл}}$	18,0	19,0	20,0	20,1	21,0	22,0	
			$pH$	2,28	2,69	7,00	10,6	11,4	11,6	
4	AgNO <sub>3</sub> / 20	NaCl/ 0,12	$V_{NaCl, \text{мл}}$	18,0	19,0	19,5	20,0	20,1	22,0	
			$E, \text{мВ}$	670	652	634	518	441	383	
5	KCl/ 20	AgNO <sub>3</sub> / 0,20	$V_{AgNO_3, \text{мл}}$	20,0	22,0	24,0	24,5	25,0	25,5	
			$E, \text{мВ}$	328	342	370	388	517	646	
6	NaCl/ 10	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / 0,05	$V_{Hg(NO_3)_2, \text{мл}}$	15,0	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	
			$E, \text{мВ}$	411	442	457	613	700	709	
7	KCl/ 20	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / 0,11	$V_{Hg(NO_3)_2, \text{мл}}$	18,0	19,0	19,5	20,0	20,5	22,0	
			$E, \text{мВ}$	552	570	589	704	737	797	
8	CH <sub>3</sub> COOH /20	KOH/ 0,10	$V_{KOH, \text{мл}}$	18,0	19,0	19,5	20,0	20,5	21,0	
			$pH$	5,71	6,04	6,35	8,79	11,22	11,51	
9	KOH/ 10	HCl/ 0,20	$V_{HCl, \text{мл}}$	12,0	14,0	14,5	15,0	15,5	16,0	
			$pH$	10,12	9,56	9,28	5,90	2,55	2,25	
10	CH <sub>3</sub> COOH /25	NaOH/ 0,01	$V_{NaOH, \text{мл}}$	16,0	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	
			$pH$	5,60	5,85	6,10	6,50	9,70	10,3	
11	HCl/ 20	NaOH/ 1,00	$V_{NaOH, \text{мл}}$	0,5	0,9	1,0	1,1	1,5	2,0	
			$E, \text{мВ}$	416	457	693	929	970	988	
12	AgNO <sub>3</sub> / 15	KCl/ 0,10	$V_{KCl, \text{мл}}$	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	
			$E, \text{мВ}$	406	382	181	128	106	97	
13	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 10	KOH /0,10	$V_{KOH, \text{мл}}$	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	
			$E, \text{мВ}$	398	420	700	970	988	995	
14	KOH/ 20	HCl/ 0,21	$V_{HCl, \text{мл}}$	10,0	12,0	14,0	15,0	15,5	16,0	
			$pH$	10,2	10,0	9,58	5,80	2,45	2,15	
15	HCl/ 20	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / 0,11	$V_{Hg(NO_3)_2, \text{мл}}$	10,0	18,0	19,0	20,0	20,5	21,0	
			$E, \text{мВ}$	314	552	570	704	757	790	

**Задача 5.** Определить граммовое содержание анализируемого вещества методом кондуктометрического титрования, используя данные таблицы (табл. 24):

Таблица 24

Экспериментальные данные

№ вар.	Анализируемый раствор, V, мл		Титрант, C <sub>H</sub> , моль -эquiv/л		Результаты титрования									
	1,6, 11	HCl	25	NaOH	1,5	<i>V<sub>T</sub>, мл</i>	0	4,5	6,2	10	<i>χ·10<sup>2</sup>, См/м</i>	8,7	2,2	2,9
2,7, 12	CH <sub>3</sub> COOH	10	KOH	0,1	<i>V<sub>T</sub>, мл</i>	2	6	8	11	<i>χ·10<sup>2</sup>, См/м</i>	6,2	3,2	2,1	2,6
3,8, 13	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50	NaOH	0,1	<i>V<sub>T</sub>, мл</i>	6	9	13	17	<i>χ·10<sup>2</sup>, См/м</i>	3,2	2,3	3,1	4,4
4,9, 14	CH <sub>3</sub> COOH	15	KOH	0,5	<i>V<sub>T</sub>, мл</i>	9	11	13	15	<i>R, Ом</i>	68	57	51	52
5,10, 15	HCl	25	NaOH	0,5	<i>V<sub>T</sub>, мл</i>	10	12	14	16	<i>R, Ом</i>	62	53	51	52

**Задание 4. Молекулярный абсорбционный анализ**

**Задача 1.** Заполните таблицу (табл. 25) для фотоколориметрического определения фосфора, зная, что для приготовления серии стандартных растворов (их объём 50 мл) было взято 5, 10, 15, 20, 25 мл рабочего раствора с концентрацией фосфора 0,1 мг/мл.

Таблица 25

Экспериментальные данные

№ раствора	Объём рабочего раствора, мл	Концентрация стандартного раствора, мг/мл фосфора	Адсорбция стандартного раствора (A)
1			0,12
2			0,25
3			0,38
4			0,50
5			0,62

Используя данные таблицы (табл. 26), постройте калибровочный график.

Таблица 26

Экспериментальные данные

	№ варианта							
	1	2	3	4	5	6	7	8
m, г	5,3444	5,4562	5,3896	5,3569	5,5389	5,2365	5,4598	5,7345
A	0,29	0,36	0,45	0,39	0,28	0,33	0,39	0,53
	№ варианта							
	9	10	11	12	13	14	15	
m, г	5,1267	5,2786	5,9865	5,6579	5,4563	5,9876	5,3457	
A	0,45	0,35	0,53	0,25	0,46	0,39	0,34	

Зная, что при определении концентрации 50 мл исследуемого раствора, полученного при растворении  $m$  (г) вещества, в тех же условиях получено значение  $A$ , определите концентрацию фосфора в анализируемом растворе (мг/мл), содержание оксида фосфора (V) в пробе (%).

*Задача 2.* Используя данные абсорбции (табл. 27) излучения (A) в растворе с сульфосалициловой кислотой, определить содержание  $Fe^{3+}$  (мг/дм<sup>3</sup>) в анализируемом растворе, если толщина кюветы 2 см, коэффициент молярного поглощения  $\varepsilon$  равен  $4 \cdot 10^3$ .

Таблица 27

Экспериментальные данные

A	№ варианта							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	0,48	0,50	0,45	0,39	0,38	0,43	0,37	0,53
A	№ варианта							
	9	10	11	12	13	14	15	
	0,45	0,35	0,55	0,69	0,47	0,52	0,34	

## Задание 5. Математическая обработка результатов

### Анализа

*Задача 1.* Проанализировать приведенные экспериментальные данные таблицы (табл.28), определить среднюю квадратичную погрешность, при необходимости отбросить грубые ошибки, записать средний результат и доверительный интервал. Для расчётов использовать коэффициент Стьюдента (табл.29).

Таблица 28

Экспериментальные данные

№ вар.	№ опыта									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	рН									
1	2,17	2,25	2,18	2,37	2,19	2,08	2,16	2,15	2,14	2,18
2	9,56	9,34	9,58	9,43	9,89	9,78	9,45	9,56	9,45	9,24
3	7,90	7,87	7,34	7,56	7,45	7,78	7,91	7,67	7,87	7,90
4	5,10	5,12	5,56	5,87	5,94	5,76	5,65	5,34	5,87	5,86
5	3,28	3,90	3,56	3,67	3,78	3,45	3,76	3,87	3,34	3,74
6	4,45	4,56	4,76	4,45	4,67	4,54	4,23	4,65	4,34	4,76
7	2,06	2,07	2,56	2,12	2,14	2,15	2,25	2,54	2,43	2,54
8	5,17	5,18	5,19	5,62	5,14	5,05	5,06	5,07	5,09	5,10
9	8,89	8,90	8,56	8,93	8,76	8,30	8,34	8,78	8,56	8,96
10	6,45	6,49	6,53	6,40	6,41	6,43	6,46	6,47	6,51	6,50
11	1,23	1,56	1,34	1,57	1,60	1,62	1,63	1,67	1,79	1,45
11	2,56	2,60	2,23	2,61	2,65	2,63	2,89	2,62	2,64	2,67
12	6,75	6,79	6,53	6,60	6,98	6,34	6,80	6,81	6,34	6,90
13	7,19	7,27	7,29	7,34	7,20	7,00	7,67	7,33	7,32	7,23
14	5,54	5,45	5,56	5,12	5,55	5,58	5,60	5,63	5,59	5,62
15	6,35	6,37	6,38	6,75	6,10	6,42	6,43	6,41	6,40	6,39

Таблица 29

Коэффициент Стьюдента ( $t_{P,n}$ ) при надёжности (P), равной 0,95, в зависимости от числа измерений (n)

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t_{P,n}$	12,7	4,3	3,2	2,8	2,6	2,5	2,4	2,3	2,3

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При изучении дисциплины «Химия», включающей разделы «Аналитическая химия» и «Физико-химические методы анализа», обучающиеся должны освоить компетенции, изложенные в Федеральном государственном образовательном стандарте, в том числе научиться самостоятельно работать на лабораторном оборудовании и проводить научно-исследовательские опыты.

После изучения разделов данного курса обучающиеся должны знать устройство и принципы работы приборов (прил.1), методики и техники проведения анализов, способы обработки экспериментальных данных.

Для успешного освоения дисциплины необходимо изучать теоретический материал, осваивать навыки проведения исследовательских и лабораторных работ, уметь проводить необходимые расчёты. Необходимо знать основные правила безопасной работы в лаборатории.

Полученные теоретические знания и практические навыки позволят качественно выполнять аналитические исследования по изучению состава веществ, используя современное оборудование и методы.

## Библиографический список

1. Аналитическая химия : учебное пособие для вузов / А. И. Апарнев, Г. К. Лупенко, Т. П. Александрова, А. А. Казакова. – 2-е издание, исправленное и дополненное. – Москва : Юрайт, 2022. – 107 с. – URL: <https://urait.ru/bcode/492083>.
2. Аналитическая химия. Методы идентификации и определения веществ : учебник для вузов / М. И. Булатов, А. А. Ганеев, А. И. Дробышев [и др.] ; редактор Л. Н. Москвин. – 4-е издание, стереотипное. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 584 с. – URL: <https://e.lanbook.com/book/187743>.
3. Британ, Е. А. Аналитическая химия. Лабораторный практикум : учебное пособие / Е. А. Британ, С. А. Киселева. – 2-е издание, переработанное и дополненное. – Пермь : Прокрость, 2015. – 153 с. – URL: <https://pgsha.ru/generalinfo/library/elib>.
4. Лебухов, В. И. Физико-химические методы исследования : учебник / В. И. Лебухов, А. И. Окара, Л. П. Павлюченкова. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 480 с. – URL: <https://e.lanbook.com/book/211055>.
5. Методы и достижения современной аналитической химии : учебник для вузов / Г. К. Будников, В. И. Вершинин, Г. А. Евтюгин [и др.] ; редактор В. И. Вершинин. – 2-е издание, стереотипное. – Санкт-Петербург : Лань, 2021. – 588 с. – URL: <https://e.lanbook.com/book/169809>.
6. Мицуля, Т. П. Физико-химические методы исследования : практикум / Т. П. Мицуля, Е. А. Нечаева, И. В. Темерева ; Омский государственный аграрный университет имени П. А. Столыпина. – Омск : Омский ГАУ, 2017. – 110 с. – URL: <https://e.lanbook.com/book/102202>.

## *Приложение 1*

### **Правила работы на приборах, применяемых для физико-химического анализа**

#### ***1. Правила взвешивания на аналитических весах***

1. Чтобы избежать грубых взвешиваний и ускорить процесс взвешивания на аналитических весах, необходимо предварительно взвешивать вещество на техно-химических весах.

2. Во время взвешивания стул не передвигайте, весы с занимаемого ими места не сдвигайте.

3. Приступая к взвешиванию, определите, находятся ли весы в состоянии равновесия, т.е. определите нулевую точку. Дверцы шкафа должны быть закрыты.

4. Все вещества взвешиваются в какой-либо таре: бюксе, тигле, пробирке, на часовом стекле и т.п. (но не на бумаге, так как в этом случае неизбежна потеря веса).

5. Прибавлять или убавлять взвешиваемое вещество можно только вне шкафа весов.

6. Нельзя ставить на чашку весов горячие или холодные предметы.

7. Все взвешивания, относящиеся к данному анализу, выполняйте на одних и тех же весах.

8. По окончании взвешивания проверьте нулевую точку весов.

#### ***2. Правила работы на приборе «Анион-4100» в режиме измерения водородного показателя***

Измерение водородного показателя рН производят с помощью стеклянного комбинированного электрода (ЭСК):

1. Включить и прогреть прибор 2-3 минуты.

2. Нажать клавишу РЕЖИМ и выбрать стрелками функцию рН, нажать клавишу ВВОД (прибор перейдёт в Экран измерений).

3. Электрод промыть дистиллированной водой, просушить фильтровальной бумагой.

4. Перемешать исследуемый раствор для установления температурного режима.

5. Поместить электрод в исследуемый раствор, выждать 2-3 мин. до установления определённого постоянного значения, записать результаты.

6. Промыть электрод дистиллированной водой, просушить фильтровальной бумагой.

### ***3. Правила работы на приборе «Анион-4100» в режиме кондуктометра***

1. Включить прибор и прогреть 2-3 мин.

2. Нажать клавишу РЕЖИМ и выбрать стрелками функцию КОНДУКТОМЕТР, нажать клавишу ВВОД (прибор перейдёт в Экран измерений).

3. Промыть электрод (датчик ДКВ) дистиллированной водой, просушить фильтровальной бумагой.

4. Поместить электрод в исследуемый раствор, выждать 2-3 мин. до установления определённого постоянного значения, записать результаты.

5. Промыть электрод дистиллированной водой, просушить фильтровальной бумагой.

Обратить внимание на единицы измерений удельной электрической проводимости:

$mCm/cm$  – для перевода в  $Cm/m$  необходимо указанную на экране величину умножить на  $10^{-1}$ ;

$мкCm/cm$  – для перевода в  $Cm/m$  необходимо указанную на экране величину умножить на  $10^{-4}$ .

#### **4. Правила работы на фотометре КФК-3-01**

*1. Подготовка фотометра к работе (осуществляется в автоматическом режиме)*

– на нижнем индикаторе отображается надпись «Прогрев прибора» и показания таймера;

– через 5 мин. автоматически учитывается «нулевой отсчёт» и включается источник излучения; на верхнем индикаторе отображается значение длины волны в нм, на нижней – надпись «Прогрев лампы» и показаний таймера;

– по истечении 10 мин. фотометр выдаёт звуковой сигнал готовности к работе и на нижнем индикаторе отображается надпись «Готов к работе, введите режим».

Фотометр готов к работе.

*2. Порядок работы (измерение коэффициентов пропускания или оптической плотности).*

1. Ручкой установки длин волн установить необходимую по роду измерений длину волны (выбор длины волны устанавливается по оптической плотности путём подбора рабочей длины волны из предлагаемого интервала длин волн по принципу: по раствору с наименьшей концентрацией определяют последовательно в интервале длин волн длину волны, при которой устанавливается наибольшее поглощение световой энергии – большее значение оптической плотности)

2. Проведение спектрального согласования кювет: взять две кюветы с необходимой рабочей длиной и наполнить дистиллированной водой, установить кюветы в кюветное отделение, провести измерение коэффициента пропускания. Показания индикатора для обеих кювет не должно отличаться более чем на  $\pm 1\%$ , тогда кюветы считаются спектрально равновесными. Если показания будут отличаться, то следует очистить измерительные кюветы и ещё раз провести измерение, либо подобрать другую пару кювет.

3. Установить в кюветное отделение кюветы с «холостой пробой» (контрольным раствором) и исследуемым раствором. Кювета с «холостой пробой» устанавливается в дальнее гнездо кюветодержателя, а кювета с исследуемым раствором – в ближнее гнездо. Закрывать крышку кюветного отделения.

4. Ручку перемещения кювет установить в крайнее левое положение, при этом в световой пучок вводится кювета с «холостой пробой».

5. Клавишей выбора режима «D» («C») выбрать режим измерения – « $\tau$  -коэффициент пропускания»,  $A$  – оптическая плотность». Нажать клавишу «#». На нижнем индикаторе на верхней строке должно отобразиться «Градуировка», через 3-6 сек. данная надпись исчезает и вместо неё отображается «Измерение», на нижней строке « $\tau=100,0\pm 0,2\%$  ( $A=0,000\pm 0,002\%$ ). Если значение «100» («0,000») отобразилось с большим отклонением, повторно нажать клавишу «#».

6. Ручку кювет установить вправо до упора. При этом в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. На нижнем индикаторе отображается значение коэффициента пропускания в % (оптической плотности) исследуемого раствора. Измерение повторить 3 раза. Значение коэффициента пропускания (оптической плотности) исследуемого раствора определяется как среднее арифметическое из полученных отсчётов.

7. При проведении измерений серии стандартных растворов кювета с «холостой пробой» (дистиллированной водой) остаётся постоянно на своём месте до окончания измерений. По окончании измерений извлечь кювету из кюветного отделения, закрыть крышку отделения и затем выключить прибор, нажав тумблер «Сеть».

**Приложение 2**

**Справочные данные**

Таблица 1

Растворимость солей, кислот и оснований в воде\*

Катион	Анион												
	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	OH <sup>-</sup>
H <sup>+</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р
Na <sup>+</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
K <sup>+</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р
Cu <sup>2+</sup>	Р	Р	-	Р	Р	Н	Н	Р	-	-	Н	Н	Н
Ag <sup>+</sup>	Н	Н	Н	Р	Р	Н	Н	М	Н	-	Н	Н	-
Mg <sup>2+</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	-	Н	Р	Н	Н	Р	Н	Н
Ca <sup>2+</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Н	Н	М	Н	М
Sr <sup>2+</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	Н	М
Ba <sup>2+</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Р
Zn <sup>2+</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Н	Н	Н	Н	Н
Hg <sup>2+</sup>	Р	М	Н	Р	Р	Н	Н	-	-	-	Н	Н	-
Al <sup>3+</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	-	-	Р	-	Н	-	Н	Н
Sn <sup>2+</sup>	Р	Р	Р	-	-	Н	-	Р	-	-	-	Н	Н
Pb <sup>2+</sup>	М	М	Н	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Mn <sup>2+</sup>	Р	Р	Н	Р	Р	Н	Н	Р	Н	Н	Н	Н	Н
Fe <sup>3+</sup>	Р	Р	-	Р	-	Н	-	Р	-	Н	-	Н	Н
Fe <sup>2+</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Н	Н	-	Н	Н

\* Р – растворимое вещество, М – малорастворимое, Н – нерастворимое. Прочерк означает, что вещество не существует или разлагается водой.

Таблица 2

## Электрохимический ряд напряжений металлов

Металл	Электродный процесс	$e^0$ , В
K	$K \Leftrightarrow K^+ + e$	- 2,92
Ba	$Ba \Leftrightarrow Ba^{2+} + 2e$	- 2,90
Ca	$Ca \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2e$	- 2,87
Na	$Na \Leftrightarrow Na^+ + e$	- 2,71
Mg	$Mg \Leftrightarrow Mg^{2+} + 2e$	- 2,37
Be	$Be \Leftrightarrow Be^{2+} + 2e$	- 1,85
Ti	$Ti \Leftrightarrow Ti^{2+} + 2e$	- 1,75
Al	$Al \Leftrightarrow Al^{3+} + 3e$	- 1,66
Tl	$Tl \Leftrightarrow Tl^+ + e$	- 1,63
Zr	$Zr \Leftrightarrow Zr^{4+} + 4e$	- 1,58
V	$V \Leftrightarrow V^{2+} + 2e$	- 1,18
Mn	$Mn \Leftrightarrow Mn^{2+} + 2e$	- 1,10
Cr	$Cr \Leftrightarrow Cr^{3+} + 3e$	- 0,91
V	$V \Leftrightarrow V^{3+} + 3e$	- 0,88
Zn	$Zn \Leftrightarrow Zn^{2+} + 2e$	- 0,76
Cr	$Cr \Leftrightarrow Cr^{3+} + 3e$	- 0,74
Fe	$Fe \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2e$	- 0,44
Cd	$Cd \Leftrightarrow Cd^{2+} + 2e$	- 0,40
Co	$Co \Leftrightarrow Co^{2+} + 2e$	- 0,28
Ni	$Ni \Leftrightarrow Ni^{2+} + 2e$	- 0,25
Mo	$Mo \Leftrightarrow Mo^{3+} + 3e$	- 0,20
Sn	$Sn \Leftrightarrow Sn^{2+} + 2e$	- 0,14
Rb	$Pb \Leftrightarrow Pb^{2+} + 2e$	- 0,13
Fe	$Fe \Leftrightarrow Fe^{3+} + 3e$	- 0,04
H <sub>2</sub>	$H_2 \Leftrightarrow 2H^+ + 2e$	0,00
Bi	$Bi \Leftrightarrow Bi^{3+} + 3e$	+ 0,23
Cu	$Cu \Leftrightarrow Cu^{2+} + 2e$	+ 0,34
Hg	$2Hg \Leftrightarrow [Hg_2^{2+}] + 2e$	+ 0,79
Ag	$Ag \Leftrightarrow Ag^+ + e$	+ 0,80
Pd	$Pd \Leftrightarrow Pd^{2+} + 2e$	+ 0,82
Pt	$Pt \Leftrightarrow Pt^{2+} + 2e$	+ 1,19
Au	$Au \Leftrightarrow Au^+ + e$	+ 1,68

\*Стандартные потенциалы некоторых металлов  $e^0$  при 25°C.

Таблица 3

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах при 25 °С

Электролит	Уравнение реакции	К	pK
Азотистая кислота	$\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Вода	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,74
Гидроксид аммония	$\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,79 \cdot 10^{-5}$	4,75
Угльная кислота	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$4,710^{-11}$	10,32
Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,73
Фосфорная кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	$\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$4,410^{-13}$	12,76
Циановодородная кислота	$\text{HCN} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$7,2 \cdot 10^{-10}$	9,14

Таблица 4

Подвижности ионов при 18 °С

Ион	$l_k, \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль}$	Ион	$l_a, \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{кмоль}$
$\text{H}^+$	31,5	$\text{OH}^-$	17,4
$\text{K}^+$	6,37	$\text{Cl}^-$	6,63
$\text{NH}_4^+$	6,36	$\text{HCOO}^-$	4,70
$\frac{1}{2} \text{Cu}^{+2}$	4,53	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	3,50
$\frac{1}{2} \text{Mg}^{+2}$	4,46	$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	6,87

Таблица 5

Стандартные потенциалы некоторых электродов

№ п/п	Электрод		Т, К	e, В
	Название	Схема		
1.	Водородный	(Pt) $\text{H}_2, \text{H}^+$	298	0
2.	Каломельный насыщенный	$\text{Hg}   \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{HCl.KCl}$	298	0,2420
3.	Каломельный нормальный	$\text{Hg}   \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl 1н}$	298	0,2828
4.	Хлорсеребряный	$\text{Ag}   \text{AgCl}, \text{KCl нас.}$	298	0,210
5.	Хингидронный	(Pt)   хингидрон, $\text{H}^+$	298	0,699

Таблица 6

## Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

		Г р у п п ы										
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			2
п е р и о д ы	1	1 <b>H</b> 1,008 Водород						(H)				2 <b>He</b> 4,00 Гелий
	2	3 <b>Li</b> 6,94 Литий	4 <b>Be</b> 9,01 Бериллий	5 10,81 <b>B</b> Бор	6 12,01 <b>C</b> Углерод	7 14,00 <b>N</b> Азот	8 16,00 <b>O</b> Кислород	9 19,00 <b>F</b> Фтор				10 <b>Ne</b> 20,18 Неон
	3	11 <b>Na</b> 22,99 Натрий	12 <b>Mg</b> 24,31 Магний	13 26,98 <b>Al</b> Алюминий	14 28,09 <b>Si</b> Кремний	15 30,97 <b>P</b> Фосфор	16 32,06 <b>S</b> Сера	17 35,45 <b>Cl</b> Хлор				18 <b>Ar</b> 39,95 Аргон
	4	19 <b>K</b> 39,10 Калий	20 <b>Ca</b> 40,08 Кальций	21 <b>Sc</b> 44,96 Скандий	22 <b>Ti</b> 47,90 Титан	23 <b>V</b> 50,94 Ванадий	24 <b>Cr</b> 52,00 Хром	25 <b>Mn</b> 54,94 Марганец	26 <b>Fe</b> 55,85 Железо	27 <b>Co</b> 58,93 Кобальт	28 <b>Ni</b> 58,69 Никель	
		29 63,55 <b>Cu</b> Медь	30 65,39 <b>Zn</b> Цинк	31 69,72 <b>Ga</b> Галлий	32 72,59 <b>Ge</b> Германий	33 74,92 <b>As</b> Мышьяк	34 78,96 <b>Se</b> Селен	35 79,90 <b>Br</b> Бром				36 <b>Kr</b> 83,80 Криптон
	5	37 <b>Rb</b> 85,47 Рубидий	38 <b>Sr</b> 87,62 Стронций	39 <b>Y</b> 88,91 Иттрий	40 <b>Zr</b> 91,22 Цирконий	41 <b>Nb</b> 92,91 Ниобий	42 <b>Mo</b> 95,94 Молибден	43 <b>Tc</b> 98,91 Технеций	44 <b>Ru</b> 101,07 Рутений	45 <b>Rh</b> 102,91 Родий	46 <b>Pd</b> 106,42 Палладий	
		47 107,87 <b>Ag</b> Серебро	48 112,41 <b>Cd</b> Кадмий	49 114,82 <b>In</b> Индий	50 118,69 <b>Sn</b> Олово	51 121,75 <b>Sb</b> Сурьма	52 127,60 <b>Te</b> Теллур	53 126,90 <b>I</b> Иод				54 <b>Xe</b> 131,29 Ксенон
	6	55 <b>Cs</b> 132,91 Цезий	56 <b>Ba</b> 137,33 Барий	57 <b>La*</b> 138,91 Лантан	72 <b>Hf</b> 178,49 Гафний	73 <b>Ta</b> 180,95 Тантал	74 <b>W</b> 183,85 Вольфрам	75 <b>Re</b> 186,21 Рений	76 <b>Os</b> 190,2 Осмий	77 <b>Ir</b> 192,22 Иридий	78 <b>Pt</b> 195,08 Платина	
		79 196,97 <b>Au</b> Золото	80 200,59 <b>Hg</b> Ртуть	81 204,38 <b>Tl</b> Таллий	82 207,2 <b>Pb</b> Свинец	83 208,98 <b>Bi</b> Висмут	84 [209] <b>Po</b> Полоний	85 [210] <b>At</b> Астат				86 <b>Rn</b> [222] Радон
	7	87 <b>Fr</b> [223] Франций	88 <b>Ra</b> 226 Радий	89 <b>Ac**</b> [227] Актиний	104 <b>Rf</b> [261] Резерфордий	105 <b>Db</b> [262] Дубний	106 <b>Sg</b> [266] Сиборгий	107 <b>Bh</b> [264] Борий	108 <b>Hs</b> [269] Хассий	109 <b>Mt</b> [268] Мейтнерий	110 <b>Ds</b> [271] Дармштадтий	
111 [280] <b>Rg</b> Рентгений		112 [285] <b>Cn</b> Коперниций	113 [286] <b>Nh</b> Нихоний	114 [289] <b>Fl</b> Флеровий	115 [290] <b>Mc</b> Московский	116 [293] <b>Lv</b> Ливерморий	117 [294] <b>Ts</b> Теннессин				118 <b>Og</b> [294] Оганесон	

## \* Лантаноиды

58 <b>Ce</b> 140 Церий	59 <b>Pr</b> 141 Празеодим	60 <b>Nd</b> 144 Неодим	61 <b>Pm</b> [145] Прометий	62 <b>Sm</b> 150 Самарий	63 <b>Eu</b> 152 Европий	64 <b>Gd</b> 157 Гадолиний	65 <b>Tb</b> 159 Тербий	66 <b>Dy</b> 162,5 Диспрозий	67 <b>Ho</b> 165 Гольмий	68 <b>Er</b> 167 Эрбий	69 <b>Tm</b> 169 Тулий	70 <b>Yb</b> 173 Иттербий	71 <b>Lu</b> 175 Лютеций
------------------------------	----------------------------------	-------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	-------------------------------	------------------------------------	--------------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------------	--------------------------------

## \*\* Актиноиды

90 <b>Th</b> 232 Торий	91 <b>Pa</b> 231 Протактиний	92 <b>U</b> 238 Уран	93 <b>Np</b> 237 Нептуний	94 <b>Pu</b> [244] Плутоний	95 <b>Am</b> [243] Америций	96 <b>Cm</b> [247] Кюрий	97 <b>Bk</b> [247] Берклий	98 <b>Cf</b> [251] Калифорний	99 <b>Es</b> [252] Эйнштейний	100 <b>Fm</b> [257] Фермий	101 <b>Md</b> [258] Менделеевий	102 <b>No</b> [259] Нобелий	103 <b>Lr</b> [262] Лоуренсий
------------------------------	------------------------------------	----------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	---------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------