

Министерство сельского хозяйства РФ

Мичуринский филиал

ФГБОУ ВО «Брянский государственный аграрный университет»

Химия

Раздел 4 Методы анализа пищевого сырья и продуктов

Учебное пособие

Брянск, 2015

УДК 54(07)

ББК 24я73

X 46

Рассмотрено:
ЦМК общепрофессиональных
дисциплин

Протокол № _____
от «_____» _____ 20__ г

Председатель
_____ Ивашкина Л.М.

Утверждаю:

Зам. директора по учебной
работе:

_____ Панаскина Л.А.
«_____» _____ 20__ г.

X 46

Химия. Раздел 4. Методы анализа пищевого сырья и продуктов:
учеб. пособ. / Сост. Н.А. Савелькина. – Брянск: Мичуринский филиал
ФГБОУ ВО «Брянский государственный аграрный университет», 2015.-
88 с.

В учебном пособии в кратком виде изложен раздел 4 Методы
анализа пищевого сырья и продуктов дисциплины Химия.

Пособие предназначено для студентов дневной и заочной формы
обучения.

Рецензенты:

Преподаватель химии Мичуринского филиала Брянского ГАУ Слезко
А.П.

Преподаватель химии Брянского филиала Российского
государственного университета Васина А.Н.

УДК 54(07)

ББК 24я73

©Савелькина Н.А. 2015
© ФГБОУ ВО «Брянский
государственный аграрный
университет»
Мичуринский филиал, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
Раздел IV Методы анализа пищевого сырья и продуктов.	4
Введение.	
Тема 4.1 Качественный анализ.	7
Тема 4.2. Количественный анализ	10
Тема 4.2.1 Количественный анализ. Гравиметрический анализ.	12
Тема 4.2.2 Титриметрический анализ.	14
А).Метод кислотно-основного титрования.	19
Б).Метод окисления-восстановления	21
В).Метод комплексометрии	22
Тема 4.2.3 Физико-химические методы анализа.	26
А).Сущность физико-химических методов анализа Фотометрия	26
Б).Поляриметрический метод анализа	31
В).Рефрактометрический метод анализа	35
Г).Хроматографический метод анализа	38
Лабораторные работы.	43
Литература	86

Раздел IV Методы анализа пищевого сырья и продуктов Введение Историческая справка и основные положения аналитической химии

История развития аналитической химии Аналитическая химия сформировалась в современную науку в процессе длительного исторического развития. С глубокой древности известны простейшие приемы качественного распознавания веществ по их твердости, вкусу, цвету и запаху, а также несложные приемы очистки их с помощью перекристаллизации, фильтрования или перегонки. В IX-X в.в. на Руси уже умели определять чистоту некоторых металлов, например чистоту серебра по его плотности, а в XVII-XVIII в.в. довольно широко пользовались так называемым „пробирным методом. Его в совершенстве освоил Петр I при исследовании руд. Термин „химический анализ» был введен англичанином Бойлем в первой половине XVII в. Становление аналитической химии как науки относят к XIX в. К этому времени относится открытие законов кратных отношений (Ж. Гей-Люссак), разработка теории электрохимического дуализма (И.Я. Берцеллиус), на основе которых создана теория электролитической диссоциации. В середине XIX в. накопились сведения о частных реакциях веществ и появились первые учебники с разработанной системой качественного и количественного анализа. Однако аналитическая химия начала формироваться в самостоятельную науку лишь после работ М.В. Ломоносова, который открыл закон сохранения массы вещества и ввел количественный учет при химических процессах. В книге «Первые основания металлургии или рудных дел» он описал многие методы анализа. Периодический закон позволил систематизировать знания о соединениях, важных для химического анализа. Аналитическая классификация катионов связана с положением элементов в периодической системе. Методы разделения также базируются на периодическом законе. Таким образом, труды Д.И. Менделеева составили теоретический фундамент методов аналитической химии и определили основные направления ее развития. Основы качественного и количественного анализа в его современном виде заложил Карл Ремигиус Фрезениус (1818-1897г.г.), предложив в 1841г. усовершенствованную схему разделения неорганических ионов. Развитию аналитической химии в России как науки способствовали работы академика В.М. Севергина (1796 г.) «Руководство к испытанию минеральных вод», «Пробирное искусство или руководство к химическому испытанию металлических руд и других ископаемых тел»(1801). В XVII – XIX в.в. большой вклад в разработку методов анализа ряда неорганических веществ внесли шведские химики Бергман (1732-1784) и Берцелиус (1779-1848), немецкий химик Фрезениус (1818-1837). Французский ученый Гей- Люссак (1778-1850) впервые осуществил количественное определение веществ с помощью объемного анализа. В результате работ немецких ученых Бунзена и Кирхгофа в 1859 г. был основан метод спектрального анализа. Начиная с середины XIX в., сначала для целей идентификации, а затем и для количественных определений в аналитической химии стали использовать инструментальные методы анализа, обладающие преимуществами в чувствительности, скорости, точности выполнения анализа. Развитие инструментальных методов привело к появлению новых методов: хроматография (М.С. Цвет, 1906г.), фотометрические методы 5 анализа (И.П. Алимарин, В.И. Кузнецов), радиометрических (В.Г. Хлопин),

электрохимических (В.И. Вернадский, А.П. Виноградов, Б.П. Никольский, И.П. Алимарин). С развитием ЭВМ изменилась принципиально методология проведения химического анализа – моделирование, алгоритмизация, системного подхода – все это привело к «перестройке» в аналитической химии, которую теперь квалифицируют как науку, занимающуюся получением информации о химическом составе вещественных систем. **Развитие аналитической химии осуществляется в следующих направлениях:** - в области теории: развитие теории химических процессов, расчет сложных химических систем на основе термодинамических и квантово-химических представлений с применением алгоритмов и вычислительной техники. - в методическом аспекте: внедрение автоматизации в аналитический контроль на основе новых методов, устанавливающих зависимость между составом и свойствами химических систем без их измерения (физико-химический анализ, лазерная, электронная, полупроводниковая техника). - в прикладном аспекте:

- повышение предела обнаружения, то есть снижение минимальных концентраций и количеств определяемых веществ, что связано с получением вещества особой чистоты;
- увеличение точности анализа;
- создание методов анализа, обладающих высокой избирательностью, исключающих необходимость устранения мешающих компонентов;
- разработка экспрессных методов анализа, позволяющих исследовать процессы, протекающие в короткие промежутки времени (ядерные реакции);
- разработка методов микроанализа;
- разработка безразрушительных и дистанционных методов анализа (радиоактивные вещества, морские воды на больших глубинах, космические объекты).

В развитие этих направлений большой вклад внесли русские аналитики: всемирно известны их работы по анализу веществ высокой чистоты, разработке органических аналитических реагентов, фотометрии и другие. В нашей стране создан ряд методов, которые используют во многих странах (тонкослойная хроматография, бесстружковый метод анализа). Согласно академика И.П. Алимарина дадим определение науки – аналитической химии. Аналитическая химия – наука, развивающая теоретические основы анализа химического состава веществ, разрабатывающая методы идентификации и обнаружения, определения и разделения химических элементов, их соединений, а также методы установления химического строения соединений.

Аналитические задачи и принципы аналитических определений .

В соответствии с определением ;**Аналитическая химия – это наука о методах определения химического состава и химической структуры вещества**

Состав вещества имеет качественные и количественные характеристики. Установить состав вещества – значит определить какие компоненты (элементы, ионы, молекулы и т.д.) образуют это вещество и в каких соотношениях.

Структура вещества – это порядок расположения атомов и их химической связи между молекулами и ионами веществ. Определить структуру – значит раскрыть этот порядок и выявить химическую связь между компонентами вещества. Например,

качественный состав воды - это водород и кислород, а количественный состав – 11,1% водорода и 88,9% кислорода; структура воды.

Определение качественного и количественного состава веществ, их структуры проводят *методами химического анализа*.

Следовательно, аналитическая химия является наукой, создающей методы химического анализа.

Химический анализ в зависимости от решаемых аналитических задач подразделяют на **качественный, количественный и структурный**.

Задача **качественного анализа** – *обнаружение компонентов веществ (элементов, ионов, молекул, функциональных групп)*. Качественному анализу могут подвергаться и неорганические и органические соединения. При анализе неорганических соединений определяют какие ионы, молекулы составляют анализируемое вещество. При анализе органических соединений находят непосредственно отдельные химические элементы, например, серу, углерод, азот или функциональные группы.

Задача **количественного анализа** – *определение количественного содержания компонентов или их соотношений друг к другу*. Количественному анализу должен предшествовать качественный.

Задачи **структурного анализа** – *исследование структуры веществ*.

Химический анализ исследуемых веществ осуществляют с помощью **химических, физических и физико-химических методов**.

В основе методики анализа лежат принципы аналитических определений. Принцип анализа определяется явлениями природы, лежащими в основе химического или физического процесса. Например, весовой метод, в котором количество вещества определяют путем измерения массы, основан на законе всемирного тяготения; титриметрический анализ основан на законе эквивалентов – по количеству продукта реакции можно рассчитывать количество определяемого вещества; либо проводят измерение физических свойств веществ или продуктов их химических реакций. Из физических свойств используют плотность, цвет, электрическую проводимость растворов и веществ. * Идентификация – установление идентичности (тождества) исследуемого химического соединения с уже известным веществом путем сравнения их физических и химических свойств. Обнаружение – проверка присутствия в анализируемом объекте тех или иных основных компонентов, примесей, наличие функциональной группы и т.п.. Классификация аналитических методов анализа Согласно рекомендации ИЮПАК (Международный союз чистой и прикладной химии) аналитический процесс включает в себя несколько уровней. Методом анализа называют принципы, положенные в основу анализа вещества, то есть вид и природу энергии, вызывающей возмущение химических частиц вещества. В основе анализа лежит зависимость между фиксируемым аналитическим сигналом от наличия или концентрации определяемого вещества. Аналитический сигнал – это фиксируемое и измеряемое свойство объекта. В аналитической химии методы анализа классифицируют по характеру определяемого свойства и по способу регистрации аналитического сигнала:

1.химические

2.физические

3.физико-химические

Химические методы основаны на использовании химических реакций, сопровождающихся наглядным внешним эффектом, например, изменением окраски раствора, растворением или выпадением осадка, выделением газообразного продукта.

Физические и физико-химические методы в отличие от химических называют **инструментальными**, так как для проведения анализа применяют аналитические приборы и аппараты, регистрирующие физические свойства веществ или изменения этих свойств.

При проведении анализа **физическим методом** не используют химические реакции, а изменяют какое-либо физическое свойство вещества, которое является функцией его состава.

При проведении анализа **физико-химическим методом** состав вещества определяют на основании измерения какого-либо физического свойства с помощью химической реакции.

По сравнению с химическим методом анализа физические и физико-химические методы позволяют одновременно устанавливать качественный и количественный состав веществ быстро и точно. Это дает возможность автоматизировать анализ и проводить его на больших расстояниях.

С помощью химического анализа можно решить следующие задачи:

- 1) выяснить природу исследуемого вещества, т.е. установить происхождение данного вещества (органическое или неорганическое);
- 2) определить состав и содержание основного компонента в данном образце;
- 3) установить химическую формулу неизвестного соединения;
- 4) установить структуру вещества.

Химический анализ проводят ручным, полуавтоматическим и автоматическим методом.

Тема 4.1 Качественный анализ

Сущность и методы качественного анализа

Основной задачей качественного анализа неорганических веществ является установление химического состава, т.е. обнаружение катионов и анионов, содержащихся в анализируемом веществе.

Качественный анализ проводят химическими, физическими и физико-химическими методами.

В химических методах качественного анализа определяемый компонент (анионы, ионы, молекулы) переводят в соединение, обладающее характерным свойством, на основании которого можно установить, что присутствует именно этот компонент.

Химические реакции проводят в основном двумя способами: «сухими путем» и «мокрым путем». Если реакции проводят между твердыми веществами, то их относят к реакциям «сухим путем», а реакции в растворах называют реакциями «мокрым путем». К реакциям «сухим путем» относят реакцию, выполненную

методом растирания исследуемого твердого вещества с определенным твердым реактивом. К реакциям сухим путем относят и реакции окрашивания пламени. Реакции «сухим путем» имеют ограниченное применение, т.к. лишь отдельные ионы образуют характерное окрашивание.

В практике качественного анализа основное применение имеют реакции, происходящие в растворах. При этом анализируемый образец сначала растворяют, затем проводят исследование.

Способы выполнения аналитических реакций.

В зависимости от массы растворенного вещества, объем раствора, применяемого для анализа, различают макро-, полумикро-, микро-, ультрамикро-, субмикро-, субультрамикрометоды качественного анализа.

В зависимости от массы или объема раствора исследуемого вещества реакции выполняют пробирочным, капельным и микрокристаллоскопическим методами.

Качественные реакции и требования к ним и химическим реактивам.

При проведении качественного анализа реакции и реактивы, используемые для разделения и обнаружения ионов, подразделяют на общие и характерные.

Если добавляемый реактив взаимодействует в растворе одновременно с несколькими ионами, то он называется **общим (селективным) реактивом**, а реакция – **общей реакцией (селективной)**. При анализе катионов и анионов чаще всего в качестве общих реакций применяют реакции осаждения. Например, общей реакцией для анионов Cl^- , I^- , Br^- является реакция взаимодействия с катионами Ag^+ , с которыми они образуют осадки AgCl , AgI , AgBr .

Реактив, с помощью которого в исследуемом растворе обнаруживают определяемый ион, называют **характерным реактивом**, а реакцию **характерной** или **реакцией обнаружения**. Например, характерной реакцией на катион Fe^{2+} является реакция с гексацианоферратом (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, т.к. только Fe^{2+} образует с ним осадок синего цвета. Следовательно, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ является характерным реактивом на Fe^{2+} .

Требования к качественным реакциям:

1. Реакции должны протекать быстро (мгновенно).
2. Реакции должны быть практически не обратимыми.
3. Реакции должны сопровождаться внешним эффектом:
А) изменением окраски раствора; б) осаждением (или растворением) осадка; в) выделением газообразных веществ; г) окрашивание пламени и др.
4. реакция должна отличаться высокой чувствительностью и по возможности специфичностью.

Условия проведения качественных реакций:

1. Соответствующая среда раствора.
2. Достаточная концентрация обнаруживаемого раствора.
3. Температура раствора.

Требования к химическим реактивам:

Основным требованием к химическим реактивам является их чистота. При использовании загрязненных реактивов, содержащих примеси или определяемые ионы, результаты анализа получаются неверными. По степени чистоты химические реактивы классифицируют на технические (т), чистые (ч), - содержат примесей до

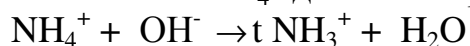
2%, чистые для анализа (чда) – до 1,0% примесей, химически чистые (хч) – менее 0,1% примесей, высокоэталонно чистые (вэч) и особо чистые (осч). Две последние группы реактивов характеризуются высокой чистотой: 0,01-0,00001% примесей. Чистота реактивов регламентируется ГОСТами и техническими условиями. Для проведения большинства аналитических работ пользуются реактивами с марками хч и чда.

В качестве растворителя реактивов (хч и чда) применяют дистиллированную воду. Если реактив в воде растворяется, но при стоянии в растворе образуется муть или осадок, то к этому раствору добавляют соответствующую кислоту (к хлоридам – HCl, к сульфатам – H₂SO₄, к нитратам – HNO₃, к ацетатам – CH₃COOH и т.д.).

Если реактив не растворяется в воде, его растворяют в органическом растворителе (спирт, ацетон, бензол и др.), например I₂ растворяют в этиловом спирте C₂H₅OH.

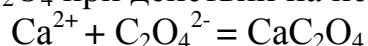
Специфичность реакций.

Специфической реакцией на данный ион называется такая реакция, которая позволяет обнаружить его в условиях опыта в присутствии других ионов. Например, катион аммония NH₄⁺ действием раствора щелочи при нагревании:



Выделение NH₃ можно легко обнаружить по запаху и другим свойствам. Из всех неорганических соединений, которые используют при проведении химического анализа, только соли аммония образуют газ NH₃, поэтому реакции со щелочью при нагревании – специфическая на катион.

Специфических реакций известно очень немного, чаще приходится проводить реакции, дающие одинаковый эффект одновременно с несколькими, а иногда и со многими ионами. Реакции, имеющие сходный внешний эффект лишь с несколькими ионами, называются **селективными** или **избирательными**. Например, характерной реакцией на катион Ca²⁺ является реакция образования осадка оксалата кальция CaC₂O₄ при действии на исследуемый раствор оксалатом аммония (NH₄)₂C₂O₄:



Чувствительность реакции.

В аналитической химии используют реакции, обладающие достаточной чувствительностью. Чувствительность реакции характеризуют минимальной концентрацией, открываемым минимумом и пределом разбавления.

Минимальная концентрация показывает, при какой предельно минимальной концентрации определяемого иона в растворе данная реакция еще возможна для обнаружения в определенном объеме исследуемого раствора.

Открытый минимум – наименьшая масса определяемого иона, которая может быть обнаружена с помощью данной реакции в наименьшем объеме исследуемого раствора.

Предельное разбавление – наибольшее разбавление раствора, содержащего 1г исследуемого иона, при котором еще заметна данная реакция (выпадение осадка, выделение газа, изменение окраски)

Аналитические реакции тем чувствительнее, чем меньше открываемый минимум и минимальная концентрация и чем больше предельное разбавление.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем сущность качественного анализа?
2. Чем общая реакция отличается от характерной?
3. Приведите основные требования к качественным реакциям.
4. Какая реакция называется специфичной?
5. Какие по чистоте реактивы используются в качественном анализе?
6. В чем заключается чувствительность качественных реакций?

Тема 4.2. Количественный анализ

Сущность и методы количественного анализа.

С помощью количественного анализа решаются многообразные задачи основными из которых являются следующие.

Устанавливают атомные, молярные и эквивалентные массы веществ. Определяют количественное содержание компонентов (элементов, ионов или атомов), входящих в состав исследуемых веществ. Устанавливают, в каком соотношении находятся в исследуемом веществе его составные части, что играет важнейшую роль при оценке свойств веществ.

На основании данных количественного анализа определяют количество веществ, которое зависит от количественного содержания основных компонентов и примесей. Это в свою очередь позволяет установить пригодность веществ к применению.

Методами количественного анализа ведут химические исследования космических объектов, определяют присутствие токсичных веществ в продуктах питания, в окружающей среде, изучают состав почв, подбирают для них удобрения и т.д..

С помощью количественного анализа проверяют правильность ведения технологических процессов производства, проводя постадийный химический контроль. Ни один материал не поступает в производство и ни одна готовая продукция не выпускается без химического контроля. На основании данных химического анализа проводят технологические расчеты.

Результаты количественного анализа выражают в массовых долях (%), в молях на литр раствора, в молях на 1 кг растворителя и т.д.

Приступая к количественному анализу, необходимо знать качественный состав исследуемого вещества, так как на основании качественной характеристики можно правильно подобрать метод количественного анализа.

Количественный анализ выполняют: 1. Химическим методом

2. Инструментальным методом

Химические методы основаны на реакции взаимодействия реагирующих веществ и измерении либо массы полученного продукта, либо объема реактива известной концентрации, израсходованного на взаимодействие с анализируемым веществом.

К химическим методам анализа относятся *гравиметрический* и *титриметрический* анализы. в гравиметрическом важнейшее значение имеет точное измерение массы определяемого компонента, а в титриметрическом – точное

измерение объема реактива известной концентрации, затраченное на данное определение.

В количественном анализе используют в основном те же типы химических реакций, которые применяются в качественном анализе (реакции разложения, замещения, окисления-восстановления, а так же реакции образования комплексных соединений), и осуществляют их макро-, микро-, полумикрометодами и др.

Правила вычисления в количественном анализе

При проведении количественного анализа необходимо очень внимательно выполнять вычисления. Математическая ошибка, допущенная в числовых выражениях, равносильна ошибке в анализе. Числовые значения можно разделить на точные и приближенные. Точность приближенного числа определяется количеством значащих цифр или числом десятичных знаков.

Количество знаков в гравиметрическом анализе при взвешивании на аналитических весах равно четырем.

Приближенные числа округляют по правилу: если последняя цифра меньше пяти, то ее отбрасывают, если она равна или больше пяти, то предпоследнюю цифру увеличивают на единицу. Например, имеем два числа: 0,86527 и 0,86534. При округлении соответственно получим: 0,8653 и 0,8653.

Ошибки в количественном анализе

По характеру ошибки подразделяют на случайные и систематические, абсолютные и относительные.

Случайные ошибки.

Этот вид ошибок зависит от недоброкачественного выполнения отдельных операций в анализе.

При аккуратной работе случайные ошибки можно исключить или свести до минимума.

Систематические ошибки.

Эти ошибки могут быть вызваны несовершенством прибора или неправильным выбором метода анализа.

Абсолютные и относительные ошибки.

Точность результатов анализа характеризуется разностью между полученным значением и истинным содержанием компонента в анализируемом образце и называется абсолютной ошибкой.

Отношение абсолютной ошибки к точному (истинному) содержанию компонента в анализируемом образце называется относительной ошибкой.

Абсолютная и относительная ошибки чаще всего выражаются в %. Например при определении оксида кальция СаО в карбонате кальция СаСО₃ получено 55,86% СаО. Теоретическое содержание СаО в химически чистом реактиве 56,08%. Следовательно, абсолютная ошибка равна:

$$56,08 - 55,86 = 0,22\%$$

Относительная ошибка составит:

$$\frac{0,22 \times 100}{56,08} = 0,33\%$$

Тема 4.2.1 Количественный анализ. Гравиметрический анализ

Гравиметрия – старый, «классический», хорошо разработанный и точный метод. Навеску анализируемого материала растворяют, осаждают определяемый компонент в виде малорастворимого соединения известного состава, отделяют осадок, освобождают его от примесей и взвешивают. По массе осадка вычисляют процентное содержание компонента в веществе. Так, при определении содержания хлора хлорид-ион осаждают из раствора катионом серебра и по массе осадка хлорида серебра делают вычисления.

При гравиметрическом анализе навеску вещества растворяют в воде (или в другом растворителе), осаждают определяемый элемент подходящим реагентом в виде малорастворимого соединения, осадок отфильтровывают, промывают, высушивают, прокаливают, взвешивают и, зная массу прокаленного осадка, вычисляют содержание определяемого элемента (или вещества) в процентах (%). Перечисленные операции относятся к так называемым методам осаждения, которые широко используются в гравиметрии. Кроме методов осаждения, в гравиметрии используют и другие методы.

Метод выделения. Метод выделения основан на выделении определяемого компонента из анализируемого вещества и точном взвешивании его (например, золы из твердого топлива).

Метод отгонки. Метод отгонки основан на выделении определяемого компонента в виде летучего соединения действием на анализируемое вещество кислоты или высокой температуры. Так, определяя содержание оксида углерода (IV) в карбонатной пробе, обрабатывают образец ее соляной кислотой, выделившийся газ пропускают через поглотительные трубки со специальными реактивами и, зная массу выделившегося газа, делают вычисления.

Операции гравиметрического анализа

1) Очистка веществ от примесей

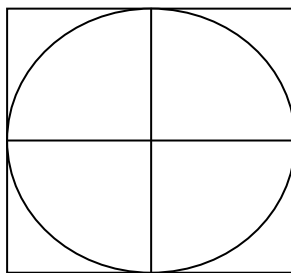
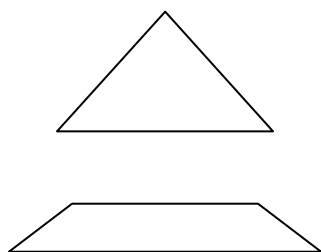
Подготовка вещества к анализу состоит в очистке его от примесей, которая осуществляется путем перекристаллизации, возгонки, фракционной перегонки.

Обычно вещество растворяют в минимальном объеме воды, нагретой до 90-95⁰С; раствор фильтруют, фильтр собирают в сосуд, охлажденный снегом (или ледяной водой), кристаллы отделяют от маточного раствора и сушат между листами фильтровальной бумаги.

2) Отбор средней пробы.

Правила отбора таких проб предусмотрены государственными стандартами (или техническими условиями). Среднюю пробу составляют из большого числа мелких порций, взятых в разных частях анализируемого материала.

Первичная средняя проба еще непригодна для анализа: она слишком велика (до нескольких килограммов) и неоднородна. Подготовка ее состоит в измельчении, перемешивании и сокращении до небольшой массы (около 300г) **квартованием**.



Весь измельченный материал перемешивают, рассыпают ровным слоем в виде Квадрата (или круга), делят на четыре сектора, содержимое двух противоположных секторов отбрасывают, а двух остальных соединяют. Квартование повторяют многократно и из полученного однородного материала берут навески для анализа.

3) Взятие навески и ее растворение.

Навеска – это количество вещества, необходимое для выполнения анализа.

Выбор величины навески определяется количеством осадка, наиболее удобным в работе.

Практикой установлено, что удобны в работе кристаллические осадки с массой около 0,5г и объемистые аморфные осадки с массой 0,1-0,3г. Зная эти нормы осадков и приблизительное содержание определяемого элемента в веществе, вычисляют необходимую величину навески.

Если определение не связано с определением осадка, как, например, при изучении влажности или зольности материала, берут навески в 1-2г и больше.

Навеску анализируемого вещества приблизительно отвешивают на технологических весах, а затем более точно – на аналитических весах.

4) Осаждение кристаллических и аморфных веществ.

Осаждение – это важнейшая операция гравиметрического анализа, выполняя которую нужно правильно выбрать осадитель, рассчитать его объем, соблюсти определенные условия, убедиться в полноте осаждения иона из раствора.

Наилучший осадитель выбирают, исходя из требований, предъявляемых к осадку. Прежде всего получающийся осадок должен отличаться наименьшей растворимостью в воде. Например, катионы бария осаждают в виде сульфата, имеющего наименьшую величину ПР.

Осадок должен также легко отфильтровываться и хорошо отмываться от примесей, что характерно для крупнокристаллических осадков.

5) Фильтрование.

С помощью фильтрования отделяют осадок от раствора, содержащего примеси.

При этом применяют так называемые беззольные фильтры, которые в процессе изготовления были промыты кислотами для удаления большей части минеральных веществ. Массу золы, оставшуюся при сжигании фильтра того или иного размера, указывают на обложке пачки и, если она превышает 0,0002г, ее вычитают из массы прокаленного осадка.

6) Промывание осадка.

Цель промывания состоит в удалении примесей из вследствие соосаждения. Причиной соосаждения может быть окклюзия – захват примесей микрокомпонента

внутри растущих кристаллов осадка. Иногда имеет место изоморфное соосаждение, то есть образование «смешанных кристаллов» ионами основного компонента и микрокомпонента.

7) Высушивание и прокаливание осадка.

Цель высушивания и прокаливания состоит в том, чтобы из промытого осадка удалить влагу и получить вещество с определенным химическим составом.

Обычно воронку с осадком накрывают листком фильтровальной бумаги, прижимают края ее к поверхности воронки и ставят на 20-30 мин в сушильный шкаф с температурой 90-100⁰С.

Взятый для работы тигель предварительно прокаливают до постоянной массы, то есть до тех пор, пока масса его не перестанет изменяться. Затем берут тигель тигельными щипцами за край и помещают в муфельную печь, после 25-30мин прокаливая вынимают из печи, дают остыть на листе асбеста, переносят в эксикатор, взвешивают тигель, записывают его массу.

Вопросы для самоконтроля

1. Как классифицируются методы количественного анализа?
2. Какие методы количественного анализа относятся к химическим?
3. Что такое гравиметрический анализ?
4. Каково основное условие выпадения осадка? Какие требования предъявляются к осадителю?
5. Как уменьшить растворимость осадка?
6. В чем сущность титриметрического анализа?
7. Перечислите задачи известных вам методов количественного анализа.
8. Назовите возможные ошибки в количественном анализе и укажите, как можно их избежать?
9. Перечислите известные вам методы определений в гравиметрическом анализе и укажите их сущность.
10. Что такое осаждаемая и гравиметрическая формы осадка? Укажите основные требования к ним.
11. Как и для чего производится отбор средней пробы? Какие разновидности средней пробы вы знаете?

Тема 4.2.2 Титриметрический анализ.

Сущность и методы титриметрического анализа.

В титриметрическом анализе количественное определение компонентов в исследуемом образце осуществляют точным измерением объема раствора одного или двух веществ, вступающих между собой в реакцию, концентрация одного из них обязательно должна быть точно известна.

*Раствор, содержание растворенного вещества в котором точно известно, называют **стандартным раствором или титрантом (титрованным).***

При анализе чаще всего стандартный раствор помещают в измерительный сосуд, называемый бюреткой, и осторожно, маленькими порциями приливают его к исследуемому раствору до тех пор, пока тем или иным способом не будет

установлено окончание реакции. Эта операция называется **титрованием**. При титровании затраченное количество (моль) стандартного раствора должно отвечать уравнению реакции и быть химически эквивалентно количеству (моль) определяемого компонента.

Момент окончания реакции в титриметрическом анализе называется точкой эквивалентности.

В этот момент количества прореагировавших веществ строго эквивалентны. Следовательно, при титровании необходимо точно установить точку эквивалентности (конец титрования). Точку эквивалентности фиксируют с помощью индикаторов, которые добавляют в исследуемый раствор перед титрованием. К ним относятся растворы метилового оранжевого, фенолфталеина, метилового красного и др., изменяющие окраску в момент окончания реакции. Иногда точку эквивалентности устанавливают по изменению окраски раствора реагирующих веществ в момент окончания реакции, например, раствор $KMnO_4$ в кислой среде при добавлении восстановителя обесцвечивается.

В настоящее время в химическом анализе более точно фиксируют точку эквивалентности с помощью индикаторов инструментального типа. В качестве инструментальных индикаторов используют приборы, фиксирующие рН, окислительно-восстановительный потенциал, электрическую проводимость раствора и другие свойства среды. Методы анализа, в которых используют инструментальные индикаторы, называют инструментальным или физико-химическим титрованием.

Титриметрический анализ в отношении скорости выполнения имеет большое преимущество по сравнению с гравиметрическим анализом.

Область применения титриметрического анализа значительно шире, чем гравиметрического, вследствие возможности применения самых разнообразных типов реакций: нейтрализации, окисления – восстановления, осаждения, комплексообразования и т.д. Точность титриметрического анализа ниже точности гравиметрического анализа, но она вполне доступна для выполнения производственных и научных исследовательских работ.

Методы титриметрического анализа классифицируют по типу химических реакций, применяемых для определения веществ, и по способу титрования.

В зависимости от типа реакций, используемых в титриметрическом анализе, различают следующие основные методы:

1. **Кислотно-основной метод**, основанный на реакции нейтрализации;
2. **Метод окисления-восстановления** (редоксметрия), в котором используется реакция окисления-восстановления;
3. **Метод осаждения**. Основанный на реакции, сопровождающейся образованием малорастворимого продукта реакции;
4. **Метод комплексообразования**, основанный на реакции образования прочного комплексного соединения определяемого иона со стандартным раствором.

Реакции, используемые в анализе, должны соответствовать определенным требованиям:

1. Реакция должна быть необратимой;

2. Реакция должна протекать строго в эквивалентных количествах и с достаточной скоростью;

3. Прибавляемый стандартный раствор должен расходоваться только на реакцию с определяемым компонентом;

4. Вспомогательные вещества, находящиеся в растворе, не должны мешать основной реакции.

Перечисленные требования к реакциям ограничивают область применения титриметрического анализа.

По способу титрования в химическом анализе используют следующие методы:

1. ***Прямое титрование.***

Раствор исследуемого вещества непосредственно титруют стандартным раствором.

2. ***Обратное титрование.***

Используют, если стандартный раствор не взаимодействует с исследуемым раствором или невозможно подобрать соответствующий индикатор. Тогда к исследуемому раствору добавляют заведомо в избытке определенный объем раствора третьего вещества известной концентрации, реагирующего с исследуемым веществом в эквивалентном количестве. Избыток третьего вещества оттитровывают стандартным раствором.

3. ***Заместительное титрование.***

Применяют, когда:

- 1) определяемые ионы не взаимодействуют со стандартным раствором;
- 2) реагируют со стандартным раствором, но в нестехиометрическом соотношении. Тогда определяемые компоненты переводят в соединение, которое стехиометрически взаимодействует со стандартным раствором.

Титрование проводят двумя способами: пипетированием и титрованием отдельных навесок.

Титрование способом ***пипетирования*** заключается в следующем: на аналитических весах взвешивают навеску исходного или анализируемого вещества, полностью переносят ее через воронку в мерную колбу, раствор разбавляют водой до метки. Колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают, осторожно перевертывая. Определенный объем (аликвотную часть) приготовленного таким образом раствора отбирают пипеткой, помещают в коническую колбу и титруют. Титрование проводят три раза и для расчета берут средний результат.

При титровании отдельных навесок поступают так: точную навеску исходного в или исследуемого вещества, рассчитанную на одно титрование, взвешивают на часовом стекле или в стакане объемом 100-150 см³, растворяют в небольшом объеме воды (20-30 см³) и оттитровывают. При этом способе титрования необходимо брать не менее двух навесок и вычислять среднее значение из полученных результатов.

Способ отдельных навесок по сравнению со способом пипетирования более трудоемкий, но он более точен вследствие избежания ошибок, связанных с неточностью объема мерной колбы.

Каким бы методом ни производилось титрометрическое определение, всегда при этом необходимо:

- 1) титрованный раствор;
- 2) подходящий индикатор;
- 3) точное измерение объемов реагирующих веществ.

Методика титрования

Чистую бюретку ополаскивают 1-2 раза раствором, которым ее будут заполнять, закрепляют зажимом к штативу и через воронку заполняют раствором немного выше нулевого деления. Налив раствор, воронку обязательно убирают из бюретки, иначе во время титрования с воронки будет стекать оставшаяся в нем жидкость и измерение объема окажется не точным. Выгоняют пузырьки воздуха из нижней части бюретки, и уровень раствора доводят до нулевого деления. Исследуемый раствор помещают в коническую колбу и для установления точки эквивалентности в колбу добавляют несколько капель индикатора.

Титрование ведут сидя, правой рукой держат и вращают колбу с титруемым раствором, а левой управляют зажимом или краном бюретки. Сначала раствор из бюретки приливают быстро, вращая колбу, а по мере титрования по каплям до резкого изменения окраски раствора в колбе от 1 капли добавленного из бюретки раствора. Чтобы легче заметить переход окраски раствора, колбу с титруемым раствором во время титрования помещают на стеклянную пластину, под которую положена белая бумага, или на белую кафельную плитку. Чтобы убедиться в правильности окончания титрования, поступают следующим образом:

- 1) к оттитрованному раствору добавляют 1 каплю анализируемого раствора;
- 2) фиксируют объем раствора в бюретке и из нее к оттитрованному раствору добавляют 1 каплю раствора.

В обоих случаях цвет раствора в колбе должен резко измениться. Титрование каждого раствора проводят не менее 3-х раз. После каждого титрования, находя по шкале бюретки объем израсходованного раствора, записывают его в лабораторный журнал. Результаты титрования не должны отличаться более чем на $0,5 \text{ см}^3$ (1 – 2 капли).

Стандартные и стандартизированные растворы.

Титрованные растворы могут быть получены разными способами. В зависимости от этого различают растворы стандартные (приготовленные) и стандартизированные (установленные).

Стандартные растворы.

Точную навеску вещества переносят в мерную колбу определенной вместимости, растворяют и доводят объем раствора водой до метки.

Титрованные растворы, полученные из точной навески вещества, называют стандартными (или приготовленными).

Описанным способом готовят титрованные растворы только тех веществ, которые удовлетворяют определенным требованиям. Эти вещества должны быть химически чистыми, устойчивыми при хранении, как в твердом виде, так и в растворе, состав их должен строго соответствовать определенной формуле.

Соединения, удовлетворяющие этим требованиям, называют стандартными исходными веществами или нормальными для установки титра других рабочих

растворов. Титры (или нормальность) растворов щелочей устанавливают по таким исходным стандартным веществам, как кислоты щавелевая

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или янтарная $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. Растворением навески исходного стандартного вещества получают растворы первичных стандартов для стандартизации (установки титра) других растворов.

Стандартизированные растворы.

В качестве титрантов чаще всего используют минеральные кислоты, щелочи, перманганат калия, тиосульфат натрия. Все эти вещества не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к стандартным веществам. Точные растворы их нельзя готовить из навески. Так, едкие щелочи (NaOH, KOH), поглощая оксид углерода (IV) и влагу из воздуха, изменяют состав при хранении и даже при взвешивании. На конец концентрация перманганата калия и тиосульфата натрия изменяется уже при растворении, так как они взаимодействуют с примесями воды. Следовательно, содержание их в растворе не может точно соответствовать навески. Поэтому приблизительное количество таких веществ растворяют в необходимом объеме воды и титруют раствором подходящего стандартного вещества. По затраченному объему и известной концентрации раствора первичного стандарта вычисляют нормальную концентрацию и титр стандартизируемого.

Так, нормальную концентрацию раствора гидроксида натрия устанавливают по стандартному раствору щавелевой кислоты, а нормальность хлороводородной кислоты – по раствору тетрабората натрия.

Раствор, титр которых находят не по точной навеске, а устанавливают по тому или иному стандартному веществу, называют установленными или стандартизированными (растворами вторичных стандартов).

Концентрация титрованных растворов.

Химический эквивалент – это количество элемента, соединяющееся с 1 моль атомов водорода или замещающее их в реакциях. Массу 1 эквивалента называют эквивалентной массой.

В титриметрии используют нормальные растворы.

Под нормальной концентрацией понимают число эквивалентных масс растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора. Децинормальные (0,1н.) растворы содержат 0,1, сантинормальные (0,01н.) – 0,01, а миллинормальные (0,001н.) – 0,001 эквивалентной массы в 1 л. чаще используют 0,1н. и 0,02 н. растворы как не слишком концентрированные.

Приготовляя нормальные растворы, вычисляют эквивалентные массы кислот, оснований и солей. Эквивалентная масса вещества – это количество его, равноценное (эквивалентное) одному молю атомов (или ионов) водорода в данной реакции (размерность г/моль). Эквиваленты кислот, оснований и солей зависят от течения реакций, в которых они участвуют.

А). Метод кислотно-основного титрования

1. Сущность и методы кислотного титрования.

Кислотно-основной метод основан на реакции нейтрализации, при которой происходит связывание катионов H^+ кислоты с OH^- - ионами гидроксида:



Образуются молекулы воды и, следовательно, при титровании происходит изменение pH раствора.

Этим методом определяют содержание, гидроксидов, солей слабых кислот и сильных гидроксидов, солей сильных кислот и слабых гидроксидов, основных и кислых солей, оксидов, жесткости воды. Основными стандартными растворами в этом методе является раствор кислоты (обычно HCl) и раствор щелочи KOH или NaOH.

Кислотно-основной метод делят на два вида анализа: алкалimetriю и ацидиметрию.

Алкалimetriя. В данном анализе стандартным раствором является раствор щелочи KOH и NaOH. Его готовят приближенной концентрации, а точную концентрацию устанавливают по щавелевой кислоте $H_2C_2O_4 \times 2H_2O$ (хч) или по раствору HCl известной концентрации. Этим методом определяют в исследуемых растворах содержание кислот, солей слабых гидроксидов и сильных кислот.

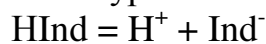
Ацидиметрия. В этом анализе стандартным раствором является раствор кислоты, который готовят также приближенной концентрации, а точную концентрацию устанавливают по химически чистым веществам $Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$, Na_2CO_3 . Данным методом анализа определяют в исследуемых растворах содержание щелочей, солей сильных гидроксидов и слабых кислот, оксидов, а также карбонатную жесткость воды.

По ходу кислотно-основного титрования изменяется концентрация катионов H^+ и OH^- - ионов, следовательно, изменяется и pH титруемого раствора. При определенном значении pH достигается точка эквивалентности, и титрование в этот момент должно быть закончено.

2. Индикаторы кислотно-основного метода.

Реакция нейтрализации не сопровождается изменением окраски раствора, поэтому в кислотно-основном точку эквивалентности устанавливают при помощи индикаторов, изменяющих окраску, в зависимости от pH раствора.

Согласно ионной теории индикаторов, индикаторы кислотно-основного титрования представляют собой слабые органические кислоты или гидроксиды, у которых недиссоциированные молекулы имеют одну окраску, а образуемые ими ионы – другую. Поэтому цвет раствора зависит от того, содержит ли он недиссоциированные молекулы или ионы индикатора. Условно индикаторную кислоту обозначают HInd, а ее анионы – Ind^- , индикаторный гидроксид обозначают IndOH, а его катион – Ind^+ , диссоциацию кислотно-основных индикаторов выражают уравнениями:



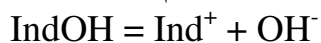
Изменение цвета индикатора вызывается смещением равновесия. Из всех индикаторов, употребляемых в реакции нейтрализации, наибольшее применение имеют метиловый оранжевый и фенолфталеин. Рассмотрим изменение окраски этих индикаторов.

Недиссоциированные молекулы метилового имеют красную окраску, а анионы – желтую:



Красная желтая

Недиссоциированные молекулы фенолфталеина бесцветны, а анионы – красно-фиолетового цвета:



Бесцветная красно-фиолетовый

Если равновесие приведенных реакций смещено в правую сторону, то в растворе преобладает окраска, характерная для ионной формы индикатора

(Ind^-). Если же равновесие смещено влево, то в растворе преобладает окраска, характерная для молекулярной формы индикатора (HInd). Например, если к раствору фенолфталеина прибавить кислоту, то равновесие системы сместится влево, т.к. введенные катионы H^+ свяжут имевшиеся в растворе анионы Ind^- в недиссоциированные молекулы HInd и раствор обесцветится. Наоборот, если к раствору фенолфталеина прибавить щелочь, то равновесие сместится вправо, т.к. введенные OH^- - ионы будут связывать катионы H^+ индикатора с образованием недиссоциированных молекул воды. В системе накапливаются анионы Ind^- и раствор окрасится в красно-фиолетовый цвет. Точно также объясняется изменение окраски других индикаторов, используемых в кислотно-основном титровании.

Следовательно переход одной окраски индикатора в другую происходит под влиянием катионов H^+ или OH^- - ионов, т.е. зависит от pH раствора.

3. Выбор индикатора.

Чтобы правильно выбрать индикатор, нужно знать, как изменяется pH в процессе титрования, и какое его значение в точке эквивалентности.

Рассмотрим наиболее часто встречающиеся случаи титрования.

При титровании сильной кислоты слабым гидроксидом или слабого гидроксида сильной кислотой. Вследствие гидролиза соли в точке эквивалентности накапливаются катионы H^+ , поэтому среда раствора кислая. Титрование надо закончить в кислой среде. В качестве индикатора можно применять лакмус, метиловый оранжевый или метиловый красный, т.к. они меняют окраску при pH меньше 7 в кислой среде.

При титровании слабой кислоты сильным гидроксидом или сильного гидроксида слабой кислотой. Вследствие гидролиза соли в точке эквивалентности накапливаются OH^- - ионы, поэтому среда раствора щелочная. Титрование заканчивают в щелочной среде. В качестве индикатора можно применять только фенолфталеин, т.к. он меняет окраску в щелочной среде при pH 8,2 – 10.

При титровании сильной кислоты сильным гидроксидом или сильного гидроксида сильной кислоты. В момент эквивалентности среда раствора нейтральная (pH7). Следует применять такой индикатор, который меняет окраску при pH7. В подобных случаях можно применять также индикаторы, изменяющие окраску в пределах от 4 до 10, т.к. при их использовании ошибка титрования будет около 0,125%.

Б). Метод окисления-восстановления

Сущность и методы окислительно –восстановительного титрования.

Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на применении реакций, связанных с изменением степени окисления реагирующих веществ, т.е. на реакциях окисления-восстановления.

Наиболее широкое применение получили методы:

1. Перманганатометрии,
3. хроматометрии,
4. йодометрии.

В качестве **стандартных** растворов применяют растворы **окислителей** и **восстановителей**.

Например, **окислители**: перманганат калия KMnO_4 , раствор йода I_2 , дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или K_2CrO_4 калия, пероксид водорода H_2O_2 и др. **восстановители** сульфат железа (II) FeSO_4 , соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и ее соли, тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ и др.

Как правило, окислители титруют растворами восстановителей и, наоборот, восстановители – растворами окислителей.

Если стандартный раствор – окислитель, титрование называют окислительным, при титранте восстановителе – восстановительным.

Требования к реакциям :они должны

1. Протекать до конца (не обратимы)
2. Проходить быстро и стехиометрично.
3. Образуют продукты определенного химического состава (формулы)
4. Позволять точно фиксировать точку эквивалентности
5. Не вступать в реакцию с побочными продуктами, присутствующими в исследуемом растворе

Условия протекания:

1. Концентрация реагирующих веществ
2. Температура
3. Значение pH раствора
4. Присутствие катализатора

Практически установлено, что с повышением концентрации реагирующих веществ скорость окислительно-восстановительной реакции возрастает. **Иногда катализаторы образуются во время самой реакции. Это явление называется автокатализом.**

При анализе используется прямое, обратное и заместительное титрование. **Точку эквивалентности окислительно-восстановительного титрования фиксируют или с помощью индикатора или без него (безиндикаторное титрование).** В качестве индикаторов применяют растворы веществ, которые вступают в реакцию с окислителями или восстановителями, причем эти реакции сопровождаются изменением окраски раствора.

Кроме специфических индикаторов в методах окисления-восстановления применяют индикаторы, изменяющие свою окраску в зависимости от величины окислительно-восстановительного потенциала φ^0 .

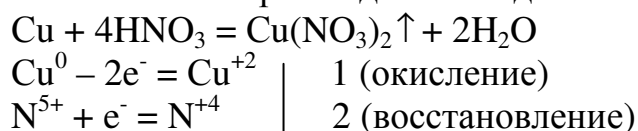
Безиндикаторное титрование проводят при работе с окрашенными окислителями или восстановителями, которые, восстанавливаясь или окисляясь, обесцвечиваются. Например, при титровании восстановителей раствором перманганата калия KMnO_4 присущая ему красно-фиолетовая окраска исчезает вследствие восстановления MnO_4^- - ионов до бесцветного Mn^{2+} .

Эквивалент, число эквивалентности, а, следовательно, и молярная масса эквивалентов веществ в окислительно-восстановительных реакциях часто отличается от их значения в реакциях обмена.

Эквивалент окислителя или восстановителя – условная частица вещества, которая в данной окислительно-восстановительной реакции эквивалентна одному или приобретенному или потерянному электрону одной молекулы вещества.

Число, показывающее, сколько электронов отдано или приобретено одним атомом, молекулой или ионом в данной окислительно-восстановительной реакции, называется **числом эквивалентности z**.

Например, растворение меди (малоактивного металла) в концентрированной азотной кислоте сопровождается выделением газа $\text{NO}_2(\text{N}^{+4})$:



В молекуле HNO_3 содержится один атом азота, который присоединяет один электрон. Следовательно, в приведенной реакции число эквивалентности

$z(\text{HNO}_3) = 1$, поэтому молярная масса эквивалентов HNO_3 равна молярной массе:

$$M(1/\text{HNO}_3) = M(\text{HNO}_3) = 63,01 \text{ г/моль}$$

Титрованный раствор перманганата калия нельзя приготовить растворением точной навески: продажный перманганат калия содержит ряд примесей. Кроме того, концентрация перманганата калия, переведенного в раствор, заметно понижается, т.к. он расходуется на взаимодействие с аммиаком, органическими веществами и другими восстановителями, присутствующими в воде. Поэтому нормальность раствора перманганата калия устанавливают обычно через 5-7 дней после приготовления. Исходными веществами для стандартизации его служит свежеприготовленная щавелевая кислота или ее соли $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

В).Метод комплексометрии

Наряду с рассмотренными методами кислотно-основного и окислительно-восстановительного титрования в химическом анализе широко используют метод комплексометрии.

Этот метод основан на реакции образования прочных комплексных соединений ионов металлов с рядом комплексообразующих органических реактивов, получивших название комплексонов. Связывание определяемого катиона в комплекс происходит тем полнее, чем прочнее образующийся комплекс. Для этого титрование комплексонами проводят при строго определенных условиях, из которых наибольшее значение имеет рН титруемого раствора.

Метод комплексометрии имеет ряд преимуществ.

1. Обладает высокой чувствительностью (до 10^{-3} моль/л).

2. Реакции протекают быстро и стехиометрично, т. е. в строго эквивалентных отношениях, что открывает широкие возможности применения комплексонов для определения большинства катионов, в том числе кальция, магния, бария, индия и др., которые невозможно перевести в комплексные соединения другими методами.

3. Обладает высокой избирательностью, что позволяет использовать метод в химическом анализе различных сплавов, минералов, в частности силикатных материалов и вязущих веществ.

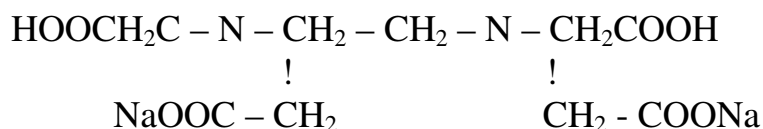
В комплексонометрии используется прямое, обратное и заместительное титрование. Рассмотрим только прямое титрование.

Методом прямого комплексонометрического титрования определяют Si^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и многие другие катионы при определенном значении pH раствора.

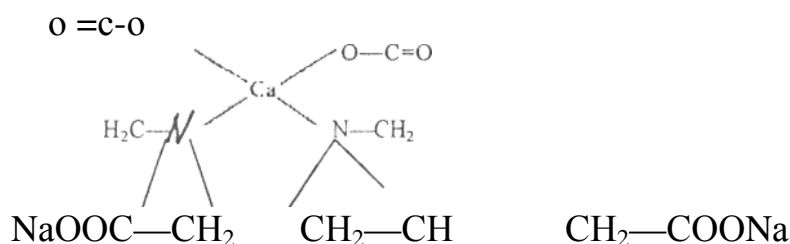
В кислой среде проводят анализ лишь некоторых катионов: Fe^{3+} , Al^{3+} , Se , Zn^{2+} образующих с комплексонами прочные комплексные соединения. Так, например, определение железа ведут при pH 1—2; алюминия — при pH 5. Для обеспечения кислой среды в исследуемый раствор добавляют ацетатный буферный раствор ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) или раствор минеральных кислот и их солей.

Большинство же катионов в кислой среде с комплексонами образуют очень неустойчивые комплексные соединения или совсем их не образуют. Поэтому титрование растворов определяемых катионов, за некоторым исключением, проводят в щелочной среде при pH 8—13. Для обеспечения щелочной среды в процессе титрования добавляют соответствующие буферные растворы или растворы щелочей KOH или NaOH. Например, при определениях в щелочной среде при pH 8—10 добавляют аммонийный буферный раствор ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$). Для обеспечения сильнощелочной среды pH > 10 в исследуемый раствор добавляют 20%-ный раствор щелочи KOH или NaOH.

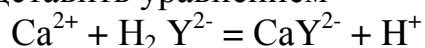
Наибольшее значение из комплексонов имеет этилендиамин-тетрауксусная кислота (ЭДТУ) и ее кислая двунатриевая соль (ЭДТА), которую называют комплексоном III или трилоном Б (сокращенная формула $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$):



Комплексон III образует прочные растворимые в воде комплексные соединения с катионами щелочно-земельных металлов (главная подгруппа II группы периодической системы), марганца, всех редкоземельных и др. В результате реакции катионы металла замещают катионы водорода в карбоксильных группах -COOH комплексона и связываются донорно-акцепторной связью с атомами азота. Например, в комплексной соли кальция с комплексоном III:



Реакцию взаимодействия комплексона III с катионами кальция условно можно представить уравнением



Эта реакция обратима. Чтобы сместить равновесие в сторону образования внутри комплексного соединения $\text{Na}_3[\text{CaY}]$, необходимо связать катионы водорода. Это достигается добавлением аммонийной буферной смеси $(\text{NH}_3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl})^*$, обеспечивающей требуемое значение pH раствора.

В методе комплексометрии при титровании точку эквивалентности устанавливают с помощью **индикаторов (металлиндикаторов)**, представляющих собой органические красители, образующие с определяемыми катионами металлов растворимые в воде окрашенные комплексные соединения.

Полученные при этом комплексные соединения менее прочные, чем внутрикомплексные соли, образуемые катионами металлов с комплексонами. Поэтому при титровании, когда все определяемые катионы связаны в прочные внутрикомплексные соли (точка эквивалентности), наблюдается изменение окраски. Это объясняется тем, что неустойчивое комплексное соединение индикатора с определяемыми катионами полностью разрушается, и индикатор выделяется в свободном виде, цвет которого резко отличается от цвета комплексного соединения индикатора с определяемыми катионами.

В качестве индикаторов в комплексометрическом методе применяют следующие органические красители: эриохром черный Т и кислотный хром темно-синий, мурексид и др.

Эриохром черный Т и кислотный хром темно-синий. Эти индикаторы окрашены в синий цвет. Их применяют при титровании анализируемых растворов катионов металлов стандартными растворами комплексонов при определенном значении pH, например катионов цинка (pH 9—10), магния (pH 10—11) кальция (pH > 12).

С катионами кальция, магния и некоторыми другими кислотный хром темно-синий и эриохром черный Т в щелочной среде образует комплексные соединения вишнево-красного цвета. В точке эквивалентности комплексное соединение определяемых катионов и индикатора разрушается, индикатор выделяется в свободном виде, и окраска раствора резко изменяется в синий цвет (цвет индикатора).

Для приготовления аммонийной буферной смеси 54 г хлорида аммония растворяют в 350 см³ концентрированного раствора NH_4OH и дистиллированной водой доводят объем раствора до 1 л. Приготовленный раствор хранят в склянке, плотно закрытой пробкой.

Мурексид. Он окрашен в темно-красный цвет. Водный раствор его окрашен в фиолетово-красный цвет, изменяющийся в зависимости от среды раствора при pH < 9 в красно-фиолетовый, при pH 9—10 - фиолетовый, при pH > 11 - сине-фиолетовый. С катионами, например, кальция мурексид образует комплексное соединение красного цвета. В процессе титрования растворов солей кальция, магния и других металлов в присутствии мурексида в точке эквивалентности красный цвет раствора изменяется в сине-фиолетовый.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем сущность титриметрического анализа?
2. Что такое стандартный раствор?
3. Что называется индикатором?
4. Каким требованиям должны отвечать реакции окисления – восстановления, чтобы их можно было использовать в количественном анализе?
5. Почему нельзя приготовить точный раствор KMnO_4 прямо из навески?
6. Какие вещества можно определять перманганатометрическим методом?
7. На чем основана методика определения титриметрическом анализе и каковы необходимые условия для проведения титрования?
8. Является ли молярная масса эквивалентов вещества постоянной величиной? От чего зависит ее значение?
9. Что такое титр раствора? Какие растворы называются титрованными? Приведите примеры.
10. Опишите и подтвердите примерами различные способы приготовления стандартного раствора?
11. Назовите методы титриметрического анализа. Что лежит в основе методов?
12. Приведите примеры и объясните технику выполнения различных приемов титрования.
13. На чем основано фиксирование точки эквивалентности в титриметрическом анализе?
14. Дайте классификацию химических индикаторов. На чем она основана.
15. Опишите принцип действия кислотно-основных индикаторов. Что такое интервал перехода? Как его рассчитать?
16. Назовите наиболее распространенные индикаторы, их окраску в различных средах.
17. Какие индикаторы называются металлиндикаторами?
18. Определите молярную массу эквивалентов $M [(1/z)X]$ следующих соединений: NaH_2PO_4 , HBr , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, K_2HPO_4 .
19. Опишите число эквивалентности и молярную массу эквивалентов H_3PO_4 в реакциях: а) $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{KOH} = \text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
20. В исследуемом растворе метиловый оранжевый принял красную окраску. Можно ли точно назвать значение рН данного раствора?
21. Концентрация катионов водорода $[\text{H}^+] = 10^{-8}$. Чему равна концентрация гидроксид - ионов $[\text{OH}^-]$, рН раствора? Назовите окраски метилового оранжевого и фенолфталеина в этом растворе.
22. В исследуемом растворе фенолфталеин принял красно – фиолетовую окраску. Определите рН и среду этого раствора.
23. Что такое комплексоны и каково их значение?

Тема 4.2.3 Физико-химические методы анализа .Фотометрия

А).Сущность и методы фотометрического анализа

К физико-химическим методам относятся методы анализа, основанные на зависимости физической характеристики веществ (светопоглощения, светопреломления, электрической проводимости и т.д.) от их химического состава.

Интенсивность физического сигнала (изменения) зависит от концентрации определяемого компонента. Измерение проводят с помощью соответствующей аппаратуры (инструментальные методы).

Физико-химические методы анализа имеют широкое применение так как от других методов отличаются:

- 1) более высокой чувствительностью определения;
- 2) быстротой определения.

Рассмотрим только три метода.

1. Фотометрию (фотоэлектроколориметрию).
2. Хроматографию (ионообменную).
3. Потенциометрию (рН – метрию).

Фотометрический метод анализа подразделяют на колориметрический, фотоэлектроколориметрический и спектрофотометрический.

Колориметрия и фотоэлектроколориметрия основаны на измерении поглощения светового потока, прошедшего через окрашенный раствор.

Спектрофотометрия основана на измерении поглощения светового потока, прошедшего через окрашенный или бесцветный растворы.

Степень поглощения света находится в прямой зависимости от концентрации окрашенного компонента и от толщины рассматриваемого слоя раствора. Световой поток, проходя через окрашенный раствор, теряет часть интенсивности и тем большую, чем больше концентрация окрашенных молекул или ионов и толщина слоя раствора. Для окрашенных растворов между интенсивностью падающего света, поглощением света, концентрацией окрашенного компонента и толщиной слоя существует зависимость, называемая **законом поглощения света (закон Бугера – Ламберта – Бера)**. По этому закону поглощение света, прошедшего через слой окрашенной жидкости, зависит концентрации окрашенного вещества и толщины поглощающего слоя раствора.

Сравнение световых потоков в колориметрическом анализе осуществляется визуально (невооруженным глазом). Приборы, предназначенные для сравнения и измерения световых потоков (интенсивности окраски растворов) визуальным методом, называют колориметрами.

Сравнение световых потоков в методах фотоколориметрии и спектрофотометрии осуществляют с помощью фотометрических приборов – **фотоэлектроколориметров и спектрофотометров.**

В фотоэлектроколориметрии степень поглощения света. Фотоэлемент представляет собой металлическую пластинку, покрытую слоем полупроводника (селен, сульфид серебра и др.). световой поток, попадая на фотоэлемент, возбуждает в нем электрический ток.

Величина возникающего фототока прямо пропорциональна падающему световому потоку (**закон Столетова**).

Возникающий ток регистрируется включенным в цепь чувствительным микроамперметром, отклонение стрелки которого пропорционально освещенности фотоэлемента. Различают фотоэлементы, позволяющие проводить определения как в видимой, так и в ультрафиолетовой областях спектра.

Применение фотоэлементов дало возможность автоматизировать определение концентрации компонентов при химическом контроле технологических процессов. Преобразование световой энергии в электрическую на фотоэлементе связано с явлением фотоэффекта.

Фотоэффектом называется отрыв от атомов различных веществ электронов под влиянием световой энергии.

Фотоэлектроколориметры в зависимости от числа используемых при измерении фотоэлементов делят на две группы: 1) фотоэлектроколориметры с одним фотоэлементом (однолучевые приборы); 2) фотоэлектроколориметры с двумя фотоэлементами (двухлучевые). В заводских и научных лабораториях чаще всего используют фотоэлектроколориметры с двумя фотоэлементами: ФЭК – М; ФЭК – 56М; ФЭК – Н – 57 и др.

Фотометр фотоэлектрический КФК-3



Назначение

Фотометр фотоэлектрический КФК-3 (в дальнейшем – фотометр) предназначен для измерения коэффициентов пропускания и оптической плотности прозрачных жидкостных растворов и прозрачных твердых образцов, а также для измерения скорости изменения оптической плотности вещества и определения концентрации вещества в растворах.

Фотометр предназначен для применения в сельском хозяйстве, медицине, на предприятиях водоснабжения, металлургической, химической, пищевой промышленности и других областях народного хозяйства.

Устройство, принцип действия и работа фотометра

Принцип действия фотометра основан на сравнении светового потока Φ_0 , прошедшего через растворитель или контрольный раствор, по отношению к

которому производится измерение, и светового потока Φ , прошедшего через исследуемую среду.

Световые потоки Φ_0 и Φ фотоприемником преобразуется в электрические сигналы U_0 , U и U_T (U_T – сигнал при неосвещенном приемнике), которые обрабатываются микро-ЭВМ фотометра и представляются на цифровом табло в виде коэффициента пропускания, оптической плотности, скорости изменения оптической плотности, концентрации.

Устройство и работа составных частей фотометра

Фотометр выполнен в виде одного блока. На металлическом основании закреплены узлы фотометра, которые закрываются кожухом. Кюветное отделение закрывается съемной крышкой.

В фотометр входят фотометрический блок, блок питания, микропроцессорная система.

На боковой стенке фотометра расположена резистора и тумблер (СЕТЬ).

Блок фотометрический

В фотометрический блок входят: осветитель, монохроматор, кюветное отделение, кюветодержателя, фотометрическое устройство.

Монохроматор служит для получения заданного спектрального состава.

Ручка служит для поворота дифракционной решетки.

Кюветное отделение представляет собой корпус, который с помощью болтов крепится к корпусу монохроматора.

В кюветодержатель устанавливают кюветы с растворителем и исследуемым раствором.

Ввод в световой пучок одной или другой кюветы осуществляется поворотом рукоятки до упора влево или вправо.

При установке рукоятки до упора влево в световой пучок вводится кювета с растворителем, при установки рукоятки до упора вправо в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором.

Блок питания

В блоке питания расположены печатные платы стабилизаторов напряжений, силовой трансформатор.

На боковой стенке блока питания имеется выключатель сетевого напряжения.

Микропроцессорная система

Микропроцессорная система обеспечивает выполнение семи задач:

НУЛЬ – измерение и учет сигнала при неосвещенном фотоприемнике;

Г – градуировка фотометра;

Е – измерение оптической плотности;

П – измерение коэффициента пропускания;

С – измерение концентрации;

А – изменение скорости измерения оптической плотности;

К – ввод коэффициента факторизации.

Подготовка к работе

Подсоединить фотометр к сети 220В, 50/60 Гц и включить тумблер СЕТЬ.

Нажать клавишу ПУСК – на цифровом табло появляется символ «Г», соответствующее ему значение и значение длины волны.

После длительного хранения или транспортирования фотометра необходимо провести проверку технического состояния фотометра. При текущей подготовке фотометра к работе проверку технического состояния не делают, достаточно выдержать фотометр во включенном состоянии 30 минут при открытой крышке и произвести измерение и учет нулевого отчета. Измерение и учет нулевого отчета p_0 произвести нажатием клавиши НУЛЬ. При измерении нулевого отсчета крышки кюветного отделения должно быть открыта. На цифровом табло справа от мигающей запятой высвечивается значение p_0 , слева – символ «0». Значение p_0 должно быть не менее 0,005 и не более 0,2000.

Если отчет p_0 не укладывается в указанные пределы, следует добиться нужного значения с помощью резистора УСТ.0. Установку нуля производить при нажатии клавиши НУЛЬ.

Порядок работы

Измерение коэффициента пропускания или оптической плотности

1.1 Установить в кюветное отделение кюветы с растворителем или контрольным раствором. По отношению к которому производится измерение, и исследуемым раствором.

Кювету с растворителем или контрольным раствором установить в дальнее гнездо кюветодержателя, а кювету с исследуемым раствором – в ближнее гнездо кюветодержателя.

В световой пучок установить кювету с растворителем. Если измерение производится относительно воздуха, например, для образца из стекла или другого прозрачного материала, то в этом случае дальнее гнездо кюветодержателя должно быть свободным.

1.2 Установить ручкой длину волны, на которой производится измерение раствора. Длина волны высветится на верхнем цифровом табло.

1.3 При закрытой крышке кюветного отделения нажать клавишу «Г». На нижнем цифровом табло слева от мигающей запятой высветится символ «Г». Нажать клавишу «П» или «Е». Слева от мигающей запятой высветится соответственно символ «П» или «Е», а справа от мигающей запятой – соответственно значения «100,0 +0,2» или «0,000 +0,002» означающее, что начальный отсчет пропускания (100,0%) или оптической плотности (0,000) установился на фотометре правильно.

Если отчеты «100,0 +0,2» или «0,000 +0,002» установились с большим отклонением, нажать на клавиши «Г» или «Е» повторно, соблюдая небольшую паузу (3-5с.).

Открыть крышку кюветного отделения и нажать на клавишу НУЛЬ, закрыть крышку, нажать клавишу П или Е.

1.4 Затем рукоятку установить вправо до упора, при этом в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. Отсчет на световом табло от мигающей запятой соответствует коэффициенту пропускания или оптической плотности исследуемого раствора.

1.5 Повторить операции по пунктам 1.1 – 1.4 три раза, вычислить среднее арифметическое значение измеряемой величины.

1.6 Для построения спектральной кривой коэффициента пропускания или оптической плотности образца провести по методике пунктов 1.1 – 1.4.

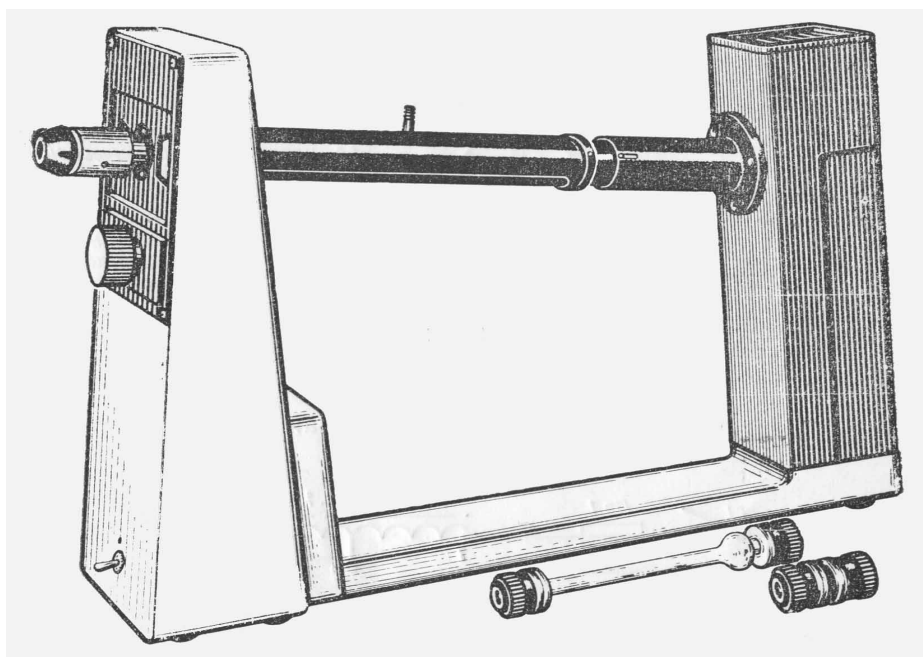
1.7 Построить спектральную кривую светопропускания или оптической плотности исследуемого раствора, откладывая по горизонтальной оси длины волн в нанометрах, а по вертикальной – светопропускания или оптическую плотность

Вопросы для самоконтроля

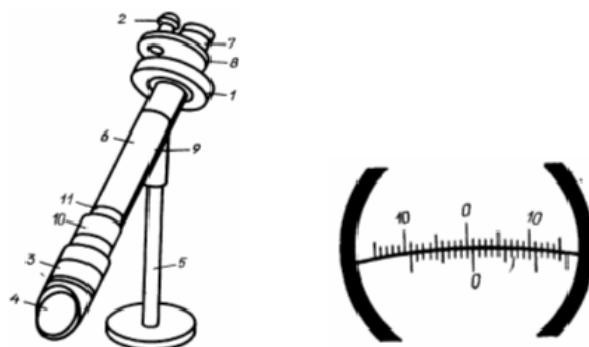
1. В чем заключается сущность фотометрического анализа?
2. Составьте оптическую схему ФЭК и изложите принцип его действия.
3. Что такое эталонные, стандартные, нулевые и исследуемые растворы?
4. Как стоят градуированный график и каково его значение?
5. Какое назначение имеет колориметр фотоэлектрический концентрированный КФК и в чем заключается его принцип действия?
6. Как записывается и что выражает закон Бургера-Ламберта-Бера?
7. Каков принцип работы фотоэлектроколориметра?
8. Как по калибровочному графику можно определить концентрацию исследуемого раствора?

Б). Поляриметрический метод анализа.

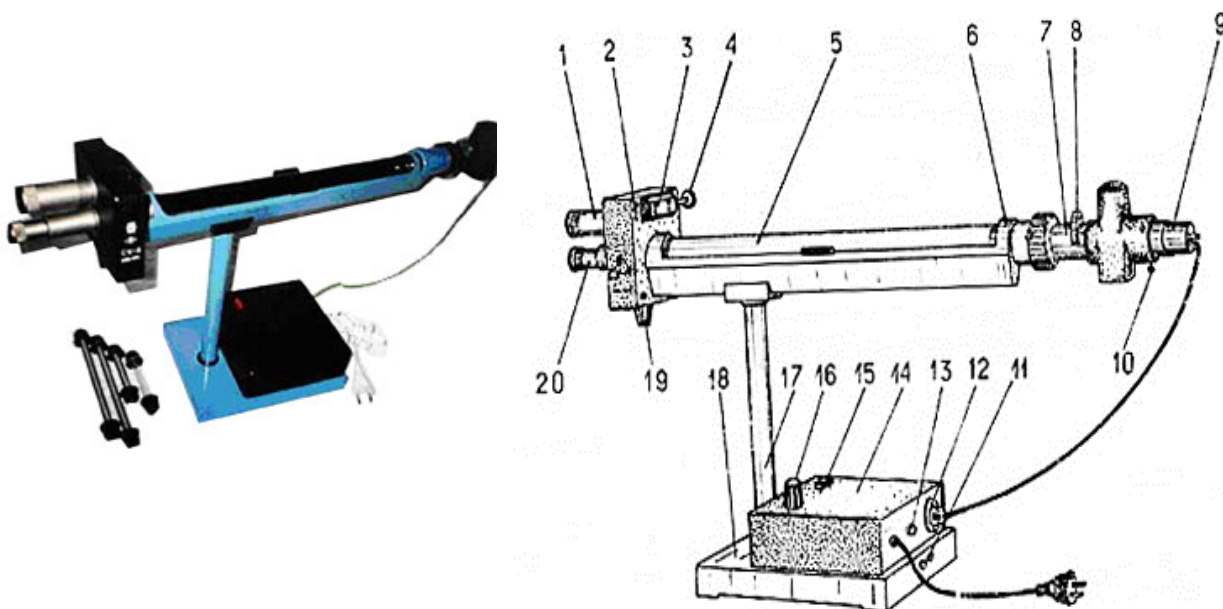
Поляриметр СМ-3 Поляриметр СМ-3 предназначен для измерения угла вращения плоскости поляризации оптически активными прозрачными и однородными растворами и жидкостями с целью определения их концентрации. Поляриметр визуального типа удобен в эксплуатации, обладает высокой надежностью и точностью измерений, соответствует современным эстетическим и эргономическим требованиям. Поляриметр СМ-3 применяется в различных отраслях промышленности: пищевой, химической, полиграфической.



Поляриметр П161-М портативный Поляриметр П161-М предназначен для измерения угла вращения плоскости поляризации оптически активными прозрачными и однородными растворами и жидкостями. Поляриметр П161-М применяется в лабораториях пищевой, химической промышленности и других отраслях науки и производства для определения концентрации растворов оптически активных веществ, таких как сахар, глюкоза, белок по углу вращения плоскости поляризации.



Сахариметр универсальный СУ-5 Сахариметр СУ-5 предназначен для измерения концентрации сахарозы в растворах по углу вращения плоскости поляризации. 28 Сахариметр СУ-5 применяется для контроля технологических процессов на предприятиях пищевой, перерабатывающей, фармацевтической, химической и других отраслей промышленности, а также для контроля качества пищевых продуктов.



1 — лупа; 2 — измерительная головка; 3 — механизм установки поперуса; 4 — ключ; 5 — ювелирное отделение; 6 — траверса; 7 — оправа поляризатора; 8 — поворотная обойма; 9 — осветительный узел; 10 — регулировочный винт; 11 — винт заземления; 12 — вилка разъема; 13 — вставка плавкая; 14 — крышка; 15 — шпонка; 16 — ручка резистора; 17 — стойка; 18 — основание; 19 — рукоятка клинкового компенсатора; 20 — зрительная труба.

Поляриметрия Оптическое вращение – свойство вещества вращать плоскость поляризации при прохождении через него поляризованного света. В зависимости от природы оптически активного вещества вращение плоскости поляризации может иметь различное направление и величину

Поляриметрический анализ основан на измерении вращения плоскости поляризации света оптически активными веществами. Это свойство обусловлено наличием в молекуле органического соединения хотя бы одного асимметрического атома углерода. Оптически активны большинство углеводов, эфирные масла и др.

Существуют количественные зависимости между концентрацией оптически активных веществ осуществляют при помощи поляриметров.

Поляриметрический анализ применяют для определения количества сахара в продуктах. Он является экономичным, отличается простотой выполнения, быстротой и высокой точностью.

Установлено, что высокая активность твердых кристаллических веществ (исландский шпат, кварц и т.д.) обусловлена особенностями строения пространственной кристаллической решетки. Оптическая активности жидких веществ и растворов вызывается наличием асимметрического атома углерода в молекуле. Когда через слой оптически активных веществ проходит поляризованный луч, одни из них вращают плоскость поляризации его против часовой стрелки, что называется левым вращением. Другие вещества вращают плоскость поляризации луча по часовой стрелке – правое вращение.

Между концентрацией вещества, толщиной слоя и углом вращения а существует следующая зависимость:

$$A = [\alpha] \cdot C \cdot L$$

где C – концентрация раствора г/мл;

L – толщина слоя оптически активного вещества в дециметрах

$[\alpha]$ – так называемое удельное вращение, под которым понимается угол вращения плоскости поляризации луча раствором, содержащим 1г оптически активного вещества в 1см при толщине раствора $L = 1$ дм

Если от наблюдателя, к которому направлен свет, проходящий через оптически активное вещество, плоскость поляризации вращается по часовой стрелке, то вещество называют правовращающим и перед его названием ставят знак (+); если же плоскость поляризации вращается против часовой стрелки, то вещество называют левовращающим и перед его названием ставят знак (–). Величину отклонения плоскости поляризации от начального положения, выраженную в угловых градусах, называют углом вращения и обозначают греческой буквой α . Величина угла вращения зависит от природы оптически активного вещества, длины пути поляризованного света в оптически активной среде (чистом веществе или растворе) и длины волны света. Для растворов величина угла вращения зависит от природы растворителя и концентрации оптически активного вещества. Величина угла вращения прямо пропорциональна длине пути света, т.е. толщине слоя оптически активного вещества или его раствора. Влияние температуры в большинстве случаев незначительно. Для сравнительной оценки способности различных веществ вращать плоскость поляризации света вычисляют величину удельного вращения αD . Удельное оптическое вращение αD представляет собой

угол вращения α плоскости поляризации монохроматического света при длине волны линии D спектра натрия (589,3 нм), выраженный в градусах, измеренный при температуре 20°C, рассчитанный для толщины слоя испытуемого вещества 1 дм и приведенный к концентрации вещества, равной 1г/мл. Выражается в градус·миллилитр на дециметр·грамм [град·мл·дм⁻¹ · г⁻¹]. Иногда для измерения используют зеленую линию спектра ртути с длиной волны 546,1 нм. При определении α D в растворах оптически активного вещества необходимо иметь в виду, что найденная величина может зависеть от природы растворителя и концентрации оптически активного вещества. Замена растворителя может привести к изменению α D не только по величине, но и по знаку. Поэтому, приводя величину удельного вращения, необходимо указывать растворитель и выбранную для измерения концентрацию раствора. Удельное вращение определяют либо в пересчете на сухое вещество, либо из высушенной навески, что должно быть указано в частной фармакопейной статье. Измерение угла вращения проводят на поляриметре, позволяющем определить величину угла вращения с точностью $\pm 0,02^\circ\text{C}$, при температуре $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. Измерение оптического вращения могут проводиться и при других значениях температуры, но в таких случаях в частной фармакопейной статье должен быть указан способ учета температуры. Шкалу обычно проверяют при помощи сертифицированных кварцевых пластинок. Линейность шкалы может быть проверена при помощи растворов сахарозы. Оптическое вращение растворов должно быть измерено в течение 30 минут с момента их приготовления; растворы или жидкие вещества должны быть прозрачными. При изменении, прежде всего, следует установить нулевую точку прибора или определить величину поправки с трубкой, заполненной чистым растворителем (при работе с растворами), или с пустой трубкой (при работе с жидкими веществами). После установки прибора на нулевую точку или определение величины поправки проводят основное измерение, которое повторяют не менее 3 раз. Для получения величины угла вращения α показания прибора, полученные при измерениях, алгебраически суммируют с ранее найденной величиной поправки. Величину удельного вращения рассчитывают по одной из формул.

Вопросы для самоконтроля

1. Дать определение понятию «поляриметрия»
 1. В чем заключается сущность поляриметрического определения.
 2. Какой механизм лежит в основе метода поляриметрии?
 3. Какими понятиями характеризуется поляриметрия?
 4. Для решения, каких задач может применяться поляриметрия?
 5. Какая аппаратура используется в поляриметрии?
 6. Дать сравнительную характеристику метода поляриметрии с другими методами, используемыми в анализе

В).Рефрактометрический метод анализа Сущность метода рефрактометрии, и его теоретические основы.

Рефрактометрический метод имеет многолетнюю историю применения. Рефрактометрия (от латинского refraktus – преломлённый и греческого metreo –

мерю, измеряю) – это раздел прикладной оптики, физико-химический метод исследования, в котором рассматриваются методы измерения показателя преломления света при переходе из одной фазы в другую. **Рефрактометрический анализ основан на определении концентрации веществ по показателю преломления света**

Применительно к химии рефракция имеет более широкое смысловое значение. Рефракция есть мера электронной поляризуемости атомов, молекул, ионов. Поляризация электронных облаков в молекулах отчётливо проявляется в инфракрасном (ИК) и ультрафиолетовом (УФ) поглощении веществ, но в ещё большей степени она ответственна за явление, которое количественно характеризуется молекулярной рефракцией. Когда свет как электромагнитное излучение проходит через вещество, то даже в отсутствие прямого поглощения он может взаимодействовать с электронными облаками молекул или ионов, вызывая их поляризацию. Взаимодействие электромагнитных полей светового пучка и электронного поля атома приводит к изменению поляризации молекулы и скорости светового потока. По мере возрастания поляризуемости среды возрастает и показатель преломления, величина которого связана с молекулярной рефракцией. Указанное явление используется наряду с методом дипольных моментов для изучения структуры и свойств неорганических, органических и элементоорганических соединений. Рефрактометрия является одним из распространённых методов идентификации химических соединений, количественного и структурного анализа, определения физико-химических параметров веществ. Области применения этого метода: в медицине для определения количества глюкозы в биологических жидкостях и лекарственных средств в растворах для определения белка в моче, сыворотке крови, плотности мочи, анализ мозговой и суставной жидкости, плотности субретинальной и других жидкостей глаза; в фармации для анализа лекарственных средств; в пищевой промышленности и технике. **Рефрактометрия** незаменима также при определении жирности молока, молочных продуктов, сливочного масла. Определения, основанные на измерении показателя преломления жидкостей с помощью рефрактометров, отличается простотой, удобством, надёжностью, минимальным расходом определяемых веществ.

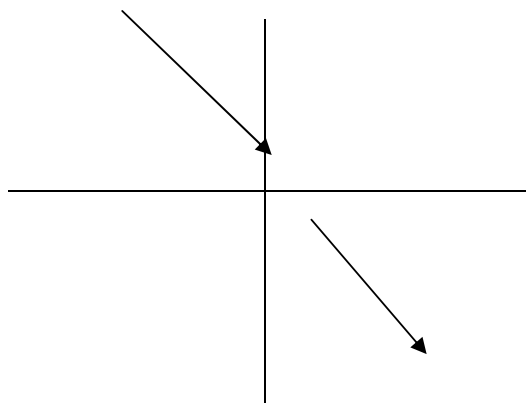
Рефрактометрия – это ускоренный метод определения содержания сахаров

Показатель преломления n – постоянную для каждого вещества величину, находят по отношению к воздуху, т.е. при падении света на преломляющую среду из воздуха. Показатель преломления определяют в монохроматическом свете, дающем излучение с определенной длиной волны.

В анализе, а также при технологическом контроле показатели преломления веществ измеряют в свете ламп накаливания или при дневном освещении. Используемые для этого приборы снабжены особым приспособлением, компенсирующим разложение белого цвета призмой и посылающим световой поток в направлении, совпадающим с направлением желтого луча. Найденный таким образом показатель преломления почти совпадает с показателем преломления вещества, измеренным в монохроматическом желтом свете.

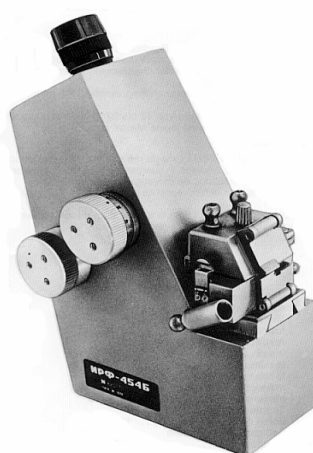
Когда луч света переходит из одной прозрачной среды в другую, на границе этих сред направление его меняется, т.е. луч преломляется (см. рисунок). Отношение синуса угла падения луча ($\sin \alpha$) к синусу его преломления ($\sin \beta$) принято называть показателем преломления.

$$N = \sin \alpha / \sin \beta$$

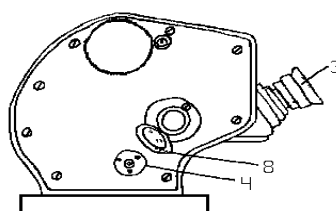
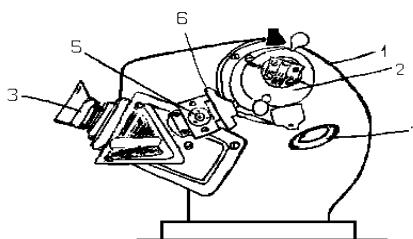


Если луч света переходит из или вакуума с воздуха в другое среду, то угол падения всегда больше угла преломления физико-химических свойств веществ.

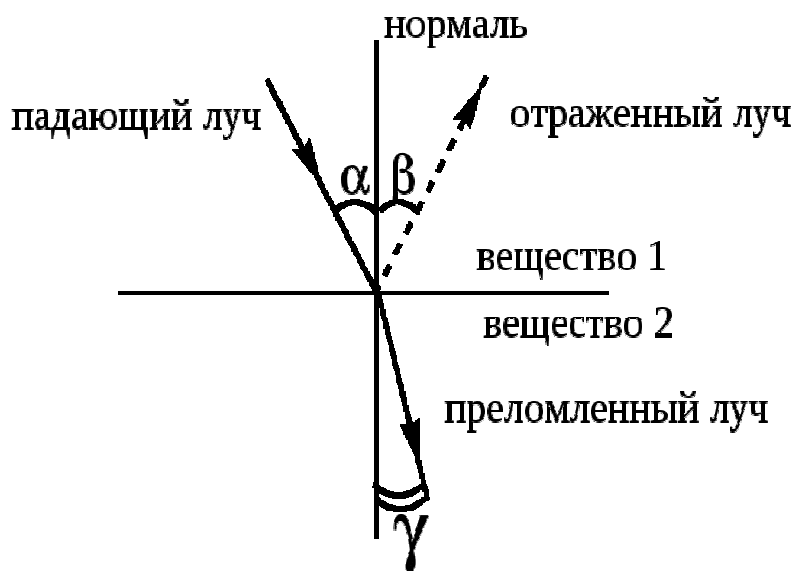
Все приборы, используемые для определения показателя преломления веществ, называются рефрактометрами.



Наиболее распространены в аналитических лабораториях **рефрактометры Аббе**.



Точность измерения на рефрактометре Аббе достигает 0,0001–0,0003. Показатель преломления исследуемого вещества в рефрактометре Аббе отчисляют непосредственно по шкале или определяют с помощью специальных таблиц. Рефрактометрия - метод, основанный на явлении преломления, изменении прямолинейного распространения света при переходе из одной среды в другую, называемого рефракцией.



Вопросы для самоконтроля

1. Что такое показатели преломления?
2. Сформулируйте законы преломления и отражения света.
3. Что такое углы падения и преломления?
4. В чем суть рефрактометрического анализа?
5. Оптическая схема рефрактометра.
6. Как производится измерение концентраций с помощью рефрактометра

Г).Хроматографический метод анализа

Широкое применение в аналитической практике приобрел хроматографический метод анализа, предложенный в 1903 г. русским ученым М. С. Цветом.



М. С. Цвет (1872—1919).

Метод основан на избирательном поглощении отдельных компонентов анализируемой смеси различными адсорбентами. Адсорбентами называют твердые тела, на поверхности которых происходит поглощение адсорбируемого вещества.

Сущность хроматографического метода анализа кратко заключается в следующем. Раствор смеси веществ, подлежащих разделению, пропускают через стеклянную трубку (адсорбционную колонку), заполненную адсорбентом (рис. 1).

Вследствие различной адсорбируемости и скорости передвижения отдельных веществ, находящихся в анализируемом растворе, компоненты смеси удерживаются на различной высоте столба адсорбента в виде отдельных зон (слоев).



Г. Р. Кирхгоф (1824—1887).

Вещества, обладающие большей способностью адсорбироваться, поглощаются в верхней части адсорбционной колонки, хуже адсорбируемые — располагаются ниже. Вещества, не способные адсорбироваться данным адсорбентом, проходят через колонку, не задерживаясь, и собираются в фильтрате.

Хроматограмма. По мере прохождения через слой адсорбента новых порций раствора хорошо адсорбируемые вещества продолжают удерживаться в верхней части колонки, а вещества, адсорбируемые слабее, вытесняются с поверхности адсорбента в нижние слои. В результате на столбике адсорбента получается несколько зон.

Преимущество хроматографического метода анализа состоит в том, что в ряде случаев он применим тогда, когда другие методы разделения смеси оказываются непригодными. При помощи этого метода можно разделить малые количества веществ с очень близкими химическими свойствами. Хроматографический метод прост в выполнении, и поэтому все более широко используется для разделения самых разнообразных смесей неорганических и органических веществ.

Образование хроматограмм происходит не только в результате адсорбции, но и вследствие других физико-химических явлений. В существующих видах хроматографического анализа используются явления адсорбции, распределения анализируемых веществ между двумя несмешивающимися жидкостями, ионного обмена и образования осадков.

В зависимости от того, какое из указанных явлений превалирует в процессе разделения анализируемой смеси на составные компоненты, различают четыре вида

хроматографического метода анализа: адсорбционную, распределительную, ионообменную и осадочную хроматографию.

Адсорбционная хроматография основана на избирательной адсорбции (поглощении) отдельных компонентов анализируемой смеси соответствующими адсорбентами. При работе этим методом анализируемый раствор пропускают через колонку, заполненную мелкими зернами адсорбента.

Применяют адсорбционную хроматографию преимущественно для разделения неэлектролитов, паров и газов.

Распределительная хроматография основана на использовании различия коэффициентов распределения (сорбируемости) отдельных компонентов анализируемой смеси между двумя несмешивающимися жидкостями. Одна из жидкостей (неподвижная) находится в порах пористого вещества (носителя), а вторая (подвижная) представляет собой другой растворитель, не смешивающийся с первым. Этот растворитель пропускают через колонку с небольшой скоростью.

Различные величины коэффициентов распределения обеспечивают неодинаковую скорость движения и разделения компонентов смеси.

Коэффициент распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями есть отношение концентрации вещества в одном (в нашем случае подвижном) растворителе к концентрации того же вещества в другом (неподвижном) растворителе:

В распределительной хроматографии одним из растворителей обычно служит вода. Она является неподвижным растворителем и находится в порах носителя, например крахмала или силикагеля. Разделение с помощью распределительной хроматографии выполняют следующим путем. Раствор анализируемой смеси веществ вводят в колонку и, после того как раствор впитается верхней частью носителя, начинают промывание колонки подвижным растворителем (например, бутиловым спиртом или смесью растворителей). В процессе промывания происходит непрерывное перераспределение веществ смеси между двумя несмешивающимися жидкостями.

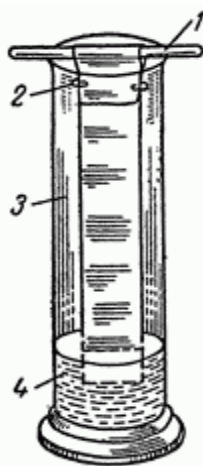


Рис. 2. Камера для хроматографии на бумаге: 1 — стеклянная палочка; 2 — скрепка для бумаги; 3 — стеклянный цилиндр; 4 - растворитель.

Поскольку разные вещества смеси имеют различные коэффициенты распределения, то и скорость передвижения отдельных веществ смеси тоже

различна. Наибольшей скоростью движения обладает то вещество, которое имеет наибольший коэффициент распределения. При промывании колонки подвижным растворителем образуются отдельные зоны чистых веществ.

В последнее время в качестве носителя для неподвижного растворителя вместо колонки используют полоски или листы фильтровальной бумаги, не содержащей минеральных примесей. В этом случае каплю испытуемого раствора, например смесь растворов солей железа (III) и кобальта, наносят на край полоски бумаги. Бумагу подвешивают в закрытой камере (рис. 2), опустив ее край с нанесенной на него каплей испытуемого раствора в сосуд с подвижным растворителем, например с -бутиловым спиртом. Подвижный растворитель, перемещаясь по бумаге, смачивает ее. При этом каждое содержащееся в анализируемой смеси вещество с присущей ему скоростью перемещается в том же направлении, что и растворитель. По окончании разделения ионов бумагу высушивают и затем опрыскивают реактивом, в данном случае раствором, который образует окрашенные соединения с разделяемыми веществами (синее — с ионами железа, зеленое — с ионами кобальта). Образующиеся при этом зоны в виде окрашенных пятен позволяют установить наличие отдельных компонентов (рис. 3). Такой вид распределительной хроматографии называют бумажной хроматографией.

Иногда одним растворителем не удастся разделить все взятые вещества. В таких случаях подбирают второй растворитель и разделение осуществляют путем получения так называемой двумерной хроматограммы. Для получения двумерной хроматограммы на один из углов листа фильтровальной бумаги (примерно 50X50 см) наносят каплю анализируемого раствора. Затем лист одной стороной опускают в растворитель (например, смесь ацетона с хлористоводородной кислотой). По мере движения растворителя на бумаге происходит частичное разделение веществ, распределяющихся в вертикальном направлении. Бумагу высушивают, затем лист поворачивают на 90° и снова опускают во Второй растворитель (например, в смесь пиридина с водой), который и производит дальнейшее разделение веществ, вновь распределяющихся в вертикальном направлении, перпендикулярном по отношению к первоначальному. Благодаря этому разделяемые компоненты смещаются относительно друг друга не только в вертикальном, как это наблюдается при одномерной хроматограмме, но и в горизонтальном направлении. Затем бумагу снова высушивают и положение отдельных компонентов смеси определяют, опрыскивая бумагу реактивом, дающим окрашенные соединения с определяемыми компонентами. Полученная таким способом хроматограмма представляет собой совокупность цветных пятен, расположенных на поверхности бумаги.

Бумажная хроматография в сочетании с применением органических реактивов позволяет провести качественный анализ сложных смесей катионов и анионов. На одной хроматограмме с помощью одного реактива можно обнаружить ряд веществ, так как для каждого вещества характерно не только соответствующее окрашивание, но и определенное место локализации на хроматограмме.

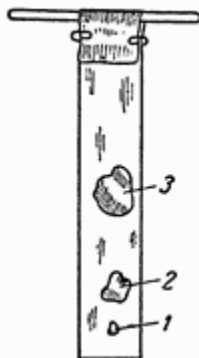


Рис. 3. Вид бумажной хроматограммы после проявлений: 1 - место нанесения капли раствора двухкомпонентной смеси; 2 — зона перього компонента; 3 — зона второго компонента.

Хроматография на бумаге с успехом применима для разделения очень близких по химическим свойствам компонентов, определение которых обычными химическими методами затруднительно.

Особым видом **распределительной хроматографии** является газожидкостная хроматография, широко применяемая в последнее время в различных областях науки и промышленности. Ее используют для разделения газов и паров жидкостей. В качестве неподвижной фазы используют различные малолетучие растворители (например, кремний-органические соединения), а в качестве подвижной фазы — газообразные азот, водород, гелий, двуокись углерода и т. п.

Ионообменная хроматография основана на использовании ионообменных процессов, протекающих между подвижными ионами адсорбента и ионами электролита при пропускании раствора анализируемого вещества через колонку, заполненную ионообменным веществом (ионитом).

Иониты представляют собой нерастворимые неорганические и органические высокомолекулярные соединения, содержащие активные (ионогенные) группы. Подвижные ионы этих групп способны при контакте с растворами электролитов обмениваться на катионы или анионы растворенного вещества.

В качестве ионитов применяют окись алюминия (для хроматографии), пермутит, сульфуголь и разнообразные синтетические органические ионообменные вещества — ионообменные смолы.

Иониты делят на катиониты, способные к катионному обмену; аниониты, способные к анионному обмену; амфолиты — ионообменные вещества, обладающие амфотерными свойствами, т. е. способные и к анионному и к катионному обмену.

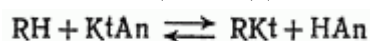
Катионообменные смолы содержат активные группы: , —COOH, —OH, которые структурно связаны со скелетом ионита; эти группы не могут переходить в раствор. Подвижными остаются только ионы водорода этих групп или замещающие их катионы. В анионообменных смолах активными являются основные группы. Обменными анионами являются ионы гидроксила, которые образуются на поверхности смолы в процессе ее гидратации.

Процессы обмена чередуют с процессом регенерации катионита или анионита. Это можно представить в виде следующих уравнений.

Катионный обмен:

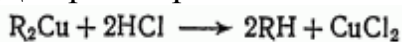


или в общем виде



где R — сложный органический радикал.

Для регенерации катионита через колонку пропускают кислоту:



Анионный обмен:



или в общем виде



Для регенерации анионита через колонку пропускают щелочь;



Используя различную сорбируемость ионов на окиси алюминия (для хроматографии), К. М. Олыпанова разработала систематический качественный анализ катионов и анионов.

Осадочная хроматография основана на различной растворимости осадков, образуемых компонентами анализируемой смеси со специальными реактивами, нанесенными на высокодисперсное вещество. Анализируемые растворы пропускают через колонку, заполненную пористым веществом (носителем). Носитель пропитан реактивом-осадителем, который образует с ионами раствора осадки, имеющие различную растворимость.

Образовавшиеся осадки в зависимости от растворимости располагаются в определенной последовательности по высоте колонки.

Например, при пропускании раствора смеси солей ртути (II) и свинца через колонку с носителем, предварительно пропитанным раствором иодида калия, образуются два окрашенных слоя: верхний, окрашенный в оранжево-красный цвет, и нижний, окрашенный в желтый цвет.

Закрепление осадков на колонке происходит в результате удерживания осадков в порах носителя, поверхностного взаимодействия кристаллов осадка с зернами носителя и сорбции на носителе вступившего в реакцию осадителя.

Для анализа неорганических веществ применяют хроматографию ионообменную, распределительную и осадочную.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем сущность хроматографического процесса?
2. Каково назначение подвижной и неподвижной фаз?
3. Какие процессы происходят в колонке?
4. Как классифицируют методы хроматографии по агрегатному состоянию фаз и по способу хроматографирования??
5. В чем состоит проявительный анализ?
6. В чем преимущество элюентной хроматографии перед фронтальной и вытеснительной?
7. Как классифицируют методы хроматографии по технике проведения эксперимента и цели?

8. В чем сущность хроматографического разделения по методу: а) газожидкостной хроматографии; б) распределительной жидкостной хроматографии; в) осадочной хроматографии; г) тонкослойной хроматографии; д) ионообменной хроматографии; е) эксклюзионной хроматографии?

9. Как влияет температура на хроматографический процесс?

10. Каковы преимущества двумерной хроматографии перед одномерной бумажной или ТСХ?

11. 2. Как идентифицировать пятна органических соединений в методе ТСХ?

12. Как выполняют количественный анализ в методе ТСХ?

13. Как определяют R_f в методе БХ и ТСХ? От чего зависит величина R_f и какие условия нужно поддерживать постоянными при проведении эксперимента?

14. Как можно определить концентрации компонентов смеси после разделения методом БХ или ТСХ?

15. Как выполняется качественный анализ с помощью плоскостных вариантов хроматографии – БХ и ТСХ?

16. Какими способами проба анализируемой смеси веществ вводится в хроматографическую установку в бумажной хроматографии?

17. Для каких целей используется хроматографическое разделение смесей или компонентов? Каким образом устанавливается содержание определяемых компонентов?

Лабораторные работы

Лабораторная работа

Тема 4.1 Качественный анализ

Наименование работы: Частные реакции катионов.

Цель: Научиться определять катионы в растворе.

Время: 4 часа

Приборы и реактивы: $K_3[Fe(CN)_6]$, $NaCl$, KCl , $Na[Co(NO_3)_2]$, $KSCN$, $FeCl_2$, $FeSO_4$, $CaCl_2$, $CuSO_4$, H_2SO_4 , $BaCl_2$, $AgNO_3$, Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , KI , $Pb(NO_3)_2$, $KCrO_4$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $Pb(NO_3)_2$, $K_2Cr_2O_7$, химическая посуда.

Анализ катионов

Кислотно-основной метод анализа

При кислотно-щелочной системе классификации катионы делят на 6 групп в зависимости от их отношения к соляной, серной кислотам, к растворам щелочей, аммиака.

1. Первая аналитическая группа катионов объединяет катионы NH^+ , K^+ , Na^+ . Катионы этой группы не осаждаются ни минеральными кислотами, ни щелочами, т.е. не имеют группового реактива.

2. Вторая аналитическая группа Ag^+ , Pb^+ , Hg^+ . Их групповым реактивом является соляная кислота, которая осаждает эти катионы в виде нерастворимых хлоридов.

3. Катионы третьей группы Ba^{2+} , Ca^{2+} , S осаждаются серной кислотой, при этом образуются малорастворимые сульфаты.

4. Четвертая аналитическая группа объединяет катионы Zn^{2+} , Al^{3+} , S . Их групповым реактивом является едкая щелочь, в избытке которой образуются соединения типа цинката или алюмината.

5. Пятую аналитическую группу составляют катионы Pb^{+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} . Все эти катионы осаждаются щелочью в виде гидроксидов и растворяются в избытке реактива.

6. Шестая аналитическая группа катионов Cu^{2+} , Ca^{3+} , Ni^{2+} . Их групповым реактивом является 25% раствор гидроксида аммония.

Оформление лабораторной работы производить в виде таблицы:

Ион	Реактив	Реакция	Наблюдения

Ход работы

Реакции на катионы 1-й группы

Реакции катиона K^{+}

1. Действие гексанитрокобальтата (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

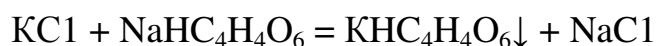
Ионы калия дают с этим веществом желтый кристаллический осадок:



Выполнение реакции: в пробирку помещают 2-3 капли исследуемого раствора и осторожно прибавляют 2-3 капли 2Н раствора CH_3COOH до слабокислой реакции. Затем к полученному раствору прибавляют 1-2 капли свежеприготовленного $Na_3[Co(NO_2)_6]$. При наличии иона K^{+} выпадает желтый осадок.

2. Действие гидротарата натрия $NaHC_4H_4O_6$.

Ионы калия дают с раствором $NaHC_4H_4O_6$ белый кристаллический осадок.



Выполнение реакции: в пробирку налить 4-5 капель раствора соли К и прибавить столько же капель раствора $NaHC_4H_4O_6$. перемешать содержимое стеклянной палочкой. Выпадает белый кристаллический осадок.

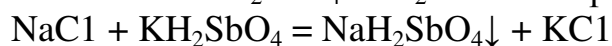
3. Проба на окрашивание пламени

Летучие соли калия окрашивают бесцветное пламя горелки в характерный фиолетовый цвет.

Реакции катиона Na^{+}

1. Действие дигидроантимоната калия $KH_2SbO_4 \cdot 2H_2O$

Na^{+} ионы с $KH_2SbO_4 \cdot 2H_2O$ белый кристаллический осадок.



Выполнение реакции: 5-6 капель раствора соли натрия и при помощи индикаторной бумажки установить рН среды. Кислую среду нейтрализуют,

прибавляя по каплям щелочь. Щелочную среду нейтрализуют прибавляя по каплям раствор уксусной кислоты. К нейтрализованному раствору 5-6 капель раствора KH_2SbO_4 и потереть стенки пробирки стеклянной палочкой. Выпадает белый кристаллический осадок.

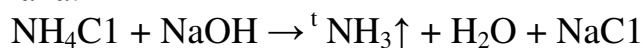
2. *Окрашивание пламени*

Все летучие соли Na^+ окрашивают бесцветное пламя в желтый цвет.

Реакции катиона NH_4^+

1. *Действие щелочей.*

Щелочи при нагревании разлагают соли аммония с выделением газообразного аммиака.



Выполнение реакции: в пробирку налить 6 капель раствора любой соли содержащей ион NH_4^+ прибавить равный объем 2N раствора щелочи и нагреть на водяной бане. Осторожно понюхать выделяющийся газ, ощущается запах аммиака. Покраснение фенолфталеиновой бумажки также указывает на присутствие NH_4^+ ионов.

2. *Действие реактива Несслера.*

Катионы дают с реактивом Несслера осадок красно-бурого цвета.

Анализ смеси катионов 1-й группы

А) Катион NH_4^+ можно открыть в присутствии катионов K^+ и Na^+ реактивом Несслера или реакцией с NaOH

Б) Na^+ и K^+ не мешают открытию друг друга.

В) NH_4^+ мешает открытию K^+ и Na^+ при анализе смеси катионов.

Следовательно: прежде всего, необходимо определить ион NH_4^+ , и если он обнаружен, то удалить его.

Для этого 15-20 капель исследуемого раствора поместить в тигель и выпарить досуха. Сухой остаток осторожно прокалить под тягой. Охладить содержимое тигля и проверить на полноту удаления NH_4^+ . После удаления NH_4^+ сухой остаток растворить в воде и перенести в пробирку и определить наличие катионов Na^+ и K^+

Реакции на катионы 2 группы

Катионы 2-й группы взаимодействуют с соляной кислотой, образуя осадки

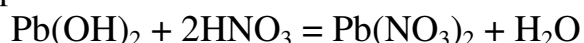
Реакция катиона Pb^{2+}

1. *Реакция со щелочами.*

Щелочи NaOH , KOH , а также NH_4OH образуют с ионом белый осадок.



Обладая амфотерностью $\text{Pb}(\text{OH})_2$, растворяется в кислотах и в избытке щелочей с образованием плумбитов:



Выполнение реакции: 4-5 капель NaOH , выпадает осадок гидроксида свинца.

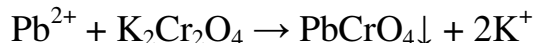
Образовавшийся осадок растворить щелочью или кислотой.



Реакции с хроматом K^+

1. **Pb^{2+} - ионы образуют с хроматом калия желтый осадок:**

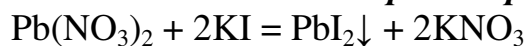
2.



Выполнение реакции: 2-3 капли исследуемого раствора поместить в пробирку, прибавить несколько капель 2Н раствора уксусной кислоты и несколько капель раствора хромата калия. Образуется желтый осадок хромата свинца. Проверить растворимость осадка в избыточном растворе NaOH.

Реакция с йодидом калия.

1. *КI выделяет из растворов солей желтый осадок йодида свинца.*



Выполнение реакции: 2-3 капли исследуемого раствора поместить в пробирку и прибавить несколько капель йодида калия. Наблюдать выпадения осадка йодида свинца. К образовавшемуся осадку по каплям добавить избыток KI. Наблюдать постепенное растворение осадка.

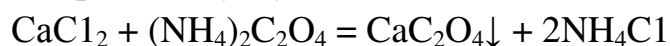
Анализ катионов 3 группы

Реакция катиона кальция Ca²⁺

Для открытия катионов Ca²⁺ используют общеполитические реакции.

1. *Реакция с оксалатом аммония (NH₄)₂C₂O₄*

оксалат аммония образует с катионом Ca²⁺ белый кристаллический осадок, нерастворимый в уксусной кислоте.



Выполнение реакции: 3-4 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 3-4 капли уксусной кислоты. Затем прибавляют несколько капель (NH₄)₂C₂O₄ и нагревают. При наличии ионов выпадает белый кристаллический осадок.

2. *Реакция с гексацианоферратом K₄[Fe(CN)₆]*

Ca-ионы в присутствии NH₄⁺ - ионы дают с K₄[Fe(CN)₆] белый кристаллический осадок, нерастворимый в уксусной кислоте.

Выполнение реакции: 4-5 капель исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют несколько капель аммиачной буферной смеси и 2 капли K₄[Fe(CN)₆]. Полученную смесь нагревают до кипения – образуется белый осадок.

Анализ катионов 5 группы.

Реакция катиона Fe²⁺

1. *Реакция с гексацианоферратом K₃[Fe(CN)₆].*

Fe²⁺ – ионы с K₃[Fe(CN)₆] образуют осадок синего цвета, гексаноферрата железа

Выполнение опыта: 2-3 з[Fe(CN)₆]. В случае присутствия Fe²⁺ - ионов образуется интенсивно синий осадок.

Реакция катиона Fe³⁺

1. *Реакция с гексацианоферратом калия K₄[Fe(CN)₆]*

Fe³⁺ - ионы с K₄[Fe(CN)₆] образуют темно синий осадок гексаноферрата железа, так называемую берлинскую лазурь

Выполнение опыта: 2-3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 2-3 капли K₄[Fe(CN)₆]. При наличии Fe³⁺ - ионов образуется осадок берлинской лазури. капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 1-2 капли раствора K

2. Реакция с роданидов аммония NH_4CSN , $KSCN$

Fe^{3+} - ионы образуют с SCN^- красное окрашивание, в зависимости от концентрации применяемого роданида



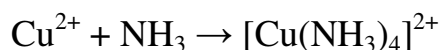
Выполнение опыта: 2-3 капли исследуемого раствора, прибавляют 1-2 капли кислоты роданида калия. При наличии Fe^{3+} - ионов происходит красное окрашивание раствора.

Анализ катионов 6 группы

Реакции катиона Cu^{2+}

1. Реакция с NH_3

Cu^{2+} - ионы с избыточным количеством водного раствора NH_3 , образуют комплексное соединение, окрашенное в интенсивно синий цвет.



Выполнение реакции: 2-3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку. Прибавляют 3-5 капель водного раствора NH_3 . образуется синее окрашивание.

2. Реакция с тиосульфатом натрия $Na_2S_2O_3$

Cu^{2+} - ионы с тиосульфатом натрия в кислой среде при нагревании образуют черный осадок Cu_2S .



Выполнение реакции: 10-15 капель исследуемого раствора помещают в пробирку и прибавляют 2-3 капли раствора тиосульфата натрия. Полученную смесь нагревают до кипения. В случае присутствия Cu^{2+} - ионов образуется черный осадок.

Отчет о работе

Экспериментальная задача:

В предложенном образце определить состав катионов, используя качественные реакции.

Контрольные вопросы

1. Какие катионы вы знаете?
2. Что такое групповой реактив?
3. Какие реакции называются качественными?
4. Какие требования предъявляются к качественным реакциям?

Лабораторная работа

Тема 4.1 Качественный анализ

Наименование работы: Частные реакции анионов.

Цель: Научиться определять анионы в растворе.

Время: 2 часа

Приборы и реактивы: $K_3[Fe(CN)_6]$, $NaCl$, KCl , $Na[Co(NO_3)_2]$, $KSCN$, $FeCl_2$, $FeSO_4$, $CaCl_2$, $CuSO_4$, H_2SO_4 , $BaCl_2$, $AgNO_3$, Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , KI , $Pb(NO_3)_2$, $KCrO_4$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $Pb(NO_3)_2$, $K_2Cr_2O_7$, химическая посуда.

Анализ анионов

В основу классификации анионов положено различие в растворимости солей бария и серебра.

По наиболее распространенной классификации все анионы делятся на три аналитические группы.

К 1-й группе относятся анионы, бариевые соли которых нерастворимы в воде.

Ко 2-й группе относят анионы с малорастворимыми в воде серебряными солями.

К 3-й относят анионы, соли которых растворимы в воде.

Оформление лабораторной работы производить в виде таблицы:

Ион	Реактив	Реакция	Наблюдения

Ход работы

Анализ анионов 1-й группы

Все анионы 1-й группы осаждаются солями серебра, образуя осадки белого, желтого и шоколадного цвета.

Реакции сульфат-аниона SO_4^{2-}

1. $BaCl_2$ осаждает анион SO_4^{2-} , образуя белый осадок
 $SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$

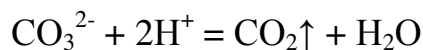
2. $AgNO_3$ осаждает от концентрированных растворов белый осадок, растворимый в азотной кислоте.
 $2Ag^+ + SO_4^{2-} = Ag_2SO_4 \downarrow$

Реакции карбонат иона CO_3^{2-}

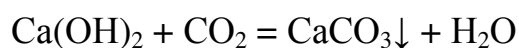
1. $BaCl_2$ осаждает анион CO_3^{2-} , образуя белый осадок, растворимый в кислотах (кроме серной кислоты)
 $Ba^{2+} + CO_3^{2-} = BaCO_3 \downarrow$

2. $AgNO_3$ образует с анионом CO_3^{2-} белый осадок, растворимый в кислотах (кроме соляной кислоты)
 $CO_3^{2-} + 2Ag^+ = Ag_2CO_3 \downarrow$

3. Кислоты разлагают соли угольной кислоты с выделением CO_2

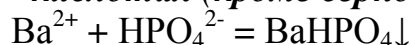


Углекислый газ можно обнаружить известковой водой

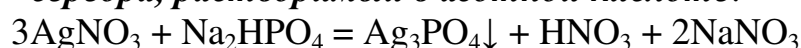


Реакции фосфат-иона PO_4^{3-}

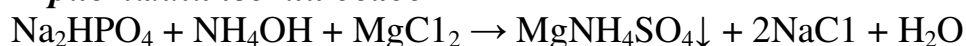
1. *BaCl_2 образует с анионом PO_4^{3-} белый осадок, растворимый в кислотах (кроме серной кислоты)*



2. *AgNO_3 с анионом PO_4^{3-} образует желтый осадок фосфата серебра, растворимый в азотной кислоте:*



3. *Магнезиальная смесь с анионами PO_4^{3-} образует белый кристаллический осадок*



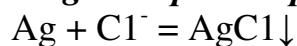
Выполнение реакции: к 5-6 каплям MgCl_2 прибавить несколько капель NH_4OH . Образуется осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ растворить добавлением NH_4Cl , а затем прибавить несколько капель Na_2HPO_4 . Белый осадок укажет на присутствие анионов PO_4^{3-}

Анализ катионов 2-й группы

Групповым реактивом на анионы 2-й группы является AgNO_3 в присутствии разбавленной азотной кислоты

Реакции аниона Cl^-

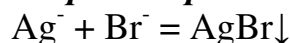
1. *AgNO_3 образует с анионом Cl^- белый творожистый осадок AgCl нерастворимый в воде и кислотах*



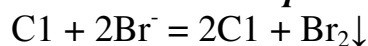
2. *MnO_2 , PO_2 и другие окислители при взаимодействии с анионом Cl^- окисляют его до свободного хлора, который определяется по запаху и по посинению бумаги смоченной раствором йодистого калия и крахмального клейстера. Этой реакции мешают анионы I^- , Br^- .*

Реакции аниона Br^-

1. *AgNO_3 образует с анионом Br^- желтоватый осадок AgBr , нерастворимый в азотной кислоте*



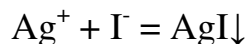
2. *Хлорная вода при взаимодействии с анионами Br^- окисляет их до свободного брома*



Выполнение реакции: поместить в пробирку 1-2 капли раствора NaBr, подкислите несколькими каплями H₂SO₄, прибавьте 1-2 капли хлорной воды. Раствор буреет в результате выделения свободного брома. Добавьте 5-6 капель бензола и взболтайте. Бензольное кольцо окрашивается в красно-бурый цвет.

Реакции аниона I

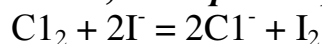
1. *AgNO₃ образует с анионом I желтый нерастворимый в воде, в азотной кислоте и NH₄OH в отличии от AgCl.*



2. *Катионы свинца Pb²⁺ образуют с анионом I золотисты осадок PbI₂*



3. *Хлорная вода в кислой среде окисляет анионы I до свободного йода, который окрашивает крахмал в синий цвет*



Анализ анионов 3-й группы

Реакции нитрат-аниона NO₃⁻

1. *Дифениламин (C₆H₅)₂NH с анионом NO₃⁻ образуют интенсивно-синее окрашивание*

Выполнение реакции (C₆H₅)₂NH с анионом NO₃⁻ образует интенсивно-синее окрашивание

Выполнение реакции: ополосните пробирку несколькими каплями раствора нитрата калия или натрия. Поместите на внутреннюю стенку каплю дифениламина. Наблюдайте появление темно-синего окрашивания.

2. *Реакция с медью и серной кислотой*

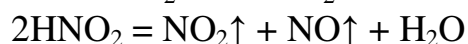
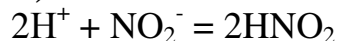
Анион NO₃⁻ восстанавливается металлической медью в присутствии серной кислоты до окиси азота (бурого цвета)



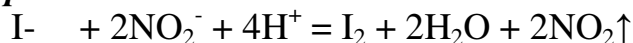
Реакции нитрит-аниона NO₂⁻

Отличить анионы NO₃⁻ от анионов NO₂⁻ можно следующими реакциями:

1. *Кислоты разлагают все нитриты с выделением окиси азота (бурого цвета):*



2. *KI в присутствии разбавленной серной кислоты окисляется нитратами до свободного йода*



Выполнение реакции: к 4-5 каплям подкисленного раствора нитрита прибавить столько же раствора йодида калия. Выделяется свободный йод, который узнается по посинению крахмала.

Предварительные испытания анионов

1. *Проба на анионы 1-й группы*

К 4-5 каплям прибавить столько же раствора хлорида бария. Образование осадка указывает на присутствие анионов 1-й группы. В этом случае проделайте частные реакции на каждый анион.

2. Проба на анионы 2-й группы

К 4-5 каплям исследуемого раствора прибавить несколько капель азотной кислоты и 4-5 капель раствора нитрата серебра. Выпадающий осадок указывает на присутствие анионов 2-й группы. В таком случае откройте их в отдельной порции раствора.

3. Реакция раствора на лакмус

Испытайте анализируемый раствор на лакмус. Если он показал, кислую реакцию среды, то в нем могут присутствовать анионы CO_3^{2-} , SO_3^{2-}

4. Проба на присутствие анионов-окислителей

К 5-6 каплям исследуемого раствора, подкисленного серной кислотой, прибавьте 2-3 капли HI и несколько капель крахмала. При наличии аниона NO_2^- окислителя раствор окрашивается в синий цвет

5. Испытание на анионы-восстановители

К 5-6 каплям исследуемого раствора прибавьте 2 капли раствора серной кислоты и 2-3 капли перманганата калия (KMnO_4). Если последний обесцвечивается, то в растворе могут присутствовать анионы-восстановители NO_2^- , I^- , Br^-

6. Проба на выделение газов

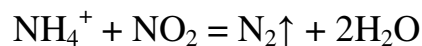
К 3-4 каплям раствора прилейте 3 капли раствора кислоты, можно нагреть. Выделение пузырьков газа указывает возможное присутствие CO_3^{2-} .

Обнаружение отдельных анионов делают вышесказанным методом.

ИСКЛЮЧЕНИЕ:

Если в испытуемом растворе отсутствует анион Br^- , то анион Cl^- открывают как описано. Если же в растворе присутствуют анионы Br^- , то открывать анионы Cl^- следует также, но только осадок солей серебра обрабатывают не NH_4OH , а $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Если в растворе отсутствуют ионы NO_2^- , то анионы NO_3^- открывают дифениламином. Если же анионы NO_2^- присутствуют, то их надо предварительно удалить при помощи осторожного нагревания раствора с твердым NH_4Cl или мочевиной



Отчет о работе

В предложенном образце определить состав анионов, используя качественные реакции.

Контрольные вопросы

1. Какие анионы вы знаете?
2. Что такое групповой реактив?
3. Какие реакции называются качественными?
4. Какие требования предъявляются к качественным реакциям?

Лабораторная работа

Тема 4.1 Качественный анализ

Наименование работы: Анализ соли, растворимость в воде (экспериментальная задача).

Цель работы: Определить наличие катионов и анионов в соли.

Время: 4 часа.

Приборы и реактивы: $K_3[Fe(CN)_6]$, $NaCl$, KCl , $Na[Co(NO_3)_2]$, $KSCN$, $FeCl_2$, $FeSO_4$, $CaCl_2$, $CuSO_4$, H_2SO_4 , $BaCl_2$, $AgNO_3$, Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , KI , $Pb(NO_3)_2$, $KCrO_4$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $Pb(NO_3)_2$, $K_2Cr_2O_7$, химическая посуда

Ход работы

Опыт №1. Подготовка сухого вещества к качественному анализу.

Подготовку вещества к анализу начинают с измельчения, но если образец представляет собой смесь мелких кристаллов, то растирания не требуется, достаточно перемешать его стеклянной палочкой.

Наличие в образце зеленых кристаллов позволяет предположить присутствие солей железа (II), синих – меди (II), розовых – марганца (II) или кобальта (II).

Анализируемый образец делят на три части: одна предназначена для обнаружения катионов, другая – анионов, а третья расходуется на предварительные испытания.

Опыт №2. Предварительные испытания и растворение вещества.

К предварительным испытаниям относятся пробы на окрашивание пламени, получение цветных перлов тетрабората или гидрофосфата натрия-аммония и т.п. Результаты их должны быть подтверждены систематическим анализом.

Обращают внимание на цвет полученного раствора; в слабокислых растворах железо (II) имеет зеленоватую окраску, железо (III) – желтоватую, медь (II) – голубую, кобальт (II) – розовую.

Опыт №3. Обнаружение катионов.

Растворив сухое вещество, приступают к обнаружению катионов. В ходе анализов смеси катионов получают сведения о присутствии анионов. Если сухое вещество растворить в уксусной, разбавленной хлороводородной или азотной кислоте и в нем обнаружены катионы бария, то, очевидно, оно не содержит сульфат-анионов. Обнаружив катион бария в нейтральном или щелочном растворе, можно заключить, что все анионы 1-й группы отсутствуют. Обнаружение катиона серебра в растворе, не имеющем осадка, указывает на отсутствие анионов 2-й группы.

Карбонат-ионы могут быть обнаружены в ходе анализа катионов по выделению оксида углерода (IV) при подкислении.

См. лабораторные работы 15,16.

Опыт №4. Обнаружение анионов. Содовая вытяжка.

Иногда обнаружение ионов требует специальной подготовки сухого вещества; беспрепятственное обнаружение возможно лишь в присутствии катионов калия,

натрия и аммония. Что же касается катионов 2-й групп вместе с магнием (II), то они мешают обнаружению анионов (дают осадки, проявляют окислительно-восстановительные свойства и т.п.). Чтобы удалить катионы «тяжелых металлов» и перевести все соли в натриевые, анализируемое вещество кипятят с карбонатом натрия (содой).

Около 0,1 г сухого вещества смешивают в тигле с 0,4 г карбоната натрия, приливают 50-60 капель воды и кипятят 5 мин, добавляя воду взамен испарившейся. Затем содержимое тигля переносят в коническую пробирку, центрифугируют и отделяют осадок. Полученный центрифугат называют содовой вытяжкой. В ней и обнаруживают анионы 1-3 групп, нейтрализовав содовую вытяжку уксусной кислотой для удаления избытка карбоната натрия.

Анализ содовой вытяжки начинают с проб на анионы 1-й и 2-й групп в отдельных порциях раствора. Поскольку карбонат-ион был введен при получении вытяжки, его обнаруживают в части сухого вещества действием хлороводородной кислоты.

Отчет о работе

Выполнив анализ, сделать вывод о составе образца.

Контрольные вопросы

1. Перечислить этапы анализа соли.
2. Укажите отличие катионов III группы от катионов I и II групп.
3. Как практически можно разделить присутствующие в растворе Cl^- и CO_3^{2-} -ионы? Напишите соответствующие уравнения реакций.
4. Как можно обнаружить Cl^- и SO_4^{2-} -ионы при их совместном присутствии в растворе?

Лабораторная работа

Тема 4.2.1 Количественный анализ. Гравиметрический анализ

Наименование работы: Определение влажности пищевых продуктов до постоянной массы

Цель: Научиться определять влажность пищевых продуктов ускоренным методом

Время: 4 часа

Приборы и реактивы: весы аналитические, сушильный шкаф, эксикатор, бюкс металлический, пипетка на 5мл, марлевые кружочки, весы технические, стакан алюминиевый, держатель, стекло, зеркало.

Опыт №1 Ускоренный метод определения сухого вещества в пастеризованном и стерилизованном молоке и кисломолочных продуктах.

Ход работы

В металлический бюкс на дно укладываю 2 кружка марли, высушивают с открытой крышкой при температуре 105°C 20-30 минут и закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе 20-30 минут, затем высушивают на аналитических весах до 0,0001г

В подготовленный бюкс пипеткой вносим 3 мл исследуемого продукта, равномерно распределяем по всей поверхности марли. Закрываем крышкой и взвешиваем. Затем открытый бюкс и крышку помещают в сушильный шкаф при температуре 103⁰С на 60 минут, после чего бюкс закрывают, охлаждают и взвешивают.

Высушивание и взвешивание продолжают через 20-30 минут до получения разницы в массе между двумя последовательными взвешиваниями не более 0,001 г.

Сухой остаток на поверхности марлевого кружка должен иметь равномерный светло-желтый цвет.

Отчет о работе

1. Рассчитать массовую долю сухого вещества в % по формуле:

$$W = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 100}{m - m_0}$$

m – масса бюкса с навеской исследуемого продукта до высушивания

m₀ - масса бюкса с марлей

m₁ – масса после высушивания

2. Рассчитать массовую долю влаги в продуктах по формуле:

$$W = 100 - W_{\text{сухого вещества}}$$

Опыт №2 **Определение влажности в сливочном масле высушиванием навески при температуре 102⁰С.**

Ход работы

В высушенном алюминиевом стакане взвешивают 5 или 10г сливочного масла, с погрешностью не более 0,01г

С помощью специального металлического держателя или щипцов алюминиевый стакан осторожно особенно вначале, нагревают на электроплитке, поддерживая спокойное равномерное кипение, не допуская вспенивания и разбрызгивания. Нагревание производят до прекращения отпотевания холодного зеркала, поддерживаемого над стаканом. Признаком конечного испарения воды служит прекращение вспенивания и треска и появление легкого побурения. После высушивания стакан охлаждаем в эксикаторе и взвешиваем.

Отчет о работе

1. Рассчитать массовую долю влаги в сливочном масле по формуле:

при навеске 10г

$$B = 10(m - m_1)$$

при навеске 5г:

$$B = 20(m - m_1)$$

m – масса стакана с навеской до нагревания

m₁ – масса стакана с навеской после нагревания

Контрольные вопросы

1. Как определить влажность молока ускоренным методом?
2. В чем особенность определения влаги в масле?

Лабораторная работа

Тема 4.2.1 Количественный анализ. Гравиметрический анализ

Наименование работы: Определение зольности пищевых продуктов.

Цель: Научиться определять зольность молочных продуктов и качественный состав.

Время: 4 часа

Приборы и реактивы: фарфоровые чашки или тигель, сушильный шкаф, нагревательный прибор, весы, муфельная печь, беззольный фильтр, воронка, колба, молоко, масло, дистиллированная вода, бензин,

Ход работы

Опыт №1. Определение зольности молока

20г молока отвешенного до 1,001г в фарфоровую чашку или тигель (прокаленный до взвешивания) выпаривают до суха на водяной бане. Затем высушивают в сушильном шкафу при температуре 102-105⁰С и сжигают осторожно на слабом огне. Обугленную массу обрабатывают несколько раз горячей водой, каждый раз сливая раствор через небольшой фильтр в колбочку. Фильтр с попавшим на него обуглившимися частицами промывают водой сливая ее в ту же колбочку. Фильтр с осадком переносят в чашку или тигель с обугленной массой, высушивают и прокаливают на сильном огне или в муфеле при красном калении до получения золы светло-серого цвета без обугленных частиц. В охлажденную чашку или тигель выливают из колбочки, полученный ранее фильтрат, ополаскивая колбочку 2-3 раза небольшим количеством воды, затем выпаривают на водяной бане, высушивают в сушильном шкафу и осторожно прокаливают в муфеле на слабом красном калении (440⁰С) не допуская сплавления золы. После охлаждения в эксикаторе взвешиваем с точностью до 0,0005г.

Опыт №2. Определение зольности масла

Предварительно удаляют жир экстрагированием бензином. 10-15г масла отвешивают с точностью до 0,001г в фарфоровую чашку с носиком или тигель и нагревают до плавления масла и при помешивании стеклянной палочкой растворяют жир в 25-30мл бензина. Этот слой декантируют через беззольный фильтр. Высушенный при температуре 102-105⁰С остаток масла после охлаждения переносят в тот же фильтр стеклянной палочкой, обмывая чашку бензином.

Фильтр помещают во взвешенный с точностью до 0,0005г фарфоровый тигель и высушивают в сушильном шкафу и осторожно прокаливают в муфеле при слабо красном калении. После чего охлаждением в эксикаторе, взвешиваем с точностью до 0,0005г и проводят расчет.

Обработка результатов аналогично молоку.

Отчет о работе:

1. Рассчитать содержание золы в молоке.
2. Рассчитать содержание золы в масле.

m - масса фарфоровой чашки

m_1 - масса фарфоровой чашки с молоком

m_2 - масса чашки с навеской после прокаливания

m_3 - масса золы ($m_3 = m_2 - m$)

m_n - масса навески ($m_n = m_1 - m$)

Содержание золы высчитывают по формуле:

$$W = \frac{m_3}{m_n} \cdot 100 \%$$

Контрольные вопросы

1. Какую посуду используют для выпаривания и сжигания?
2. Задачи гравиметрического анализа.
3. Что такое зола?
4. Какие ошибки аналитических определений есть в количественном анализе?

Лабораторная работа

Тема 4.2.1 Количественный анализ. Гравиметрический анализ

Наименование работы: Определение содержания Ва в кристаллическом $BaCl_2$.

Цель: Научиться определять содержание Ва в кристаллическом $BaCl_2$.

Время: 4 часа

Приборы и реактивы: стеклянные палочки; 2Н. соляная к-та; 2Н серная к-та; водяная баня; беззольный фильтр; воронки; сушильный шкаф; муфельная печь; тигель; тигельные щипцы; эксикатор; весы; $BaCl_2$; электрическая плитка.

Ход работы.

1. Взятие навески и ее растворение.

Получите маленькую пробирку с образцом для определения в нем хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Налейте в стакан с навеской вещества 100 – 150 мл дистиллированной воды и для лучшего растворения перемешайте стеклянной палочкой. После этого уже не вынимайте палочку из стакана до конца осаждения: на ней могут остаться капли раствора, потеря которых скажется на результате анализа. Прилейте в стакан 2 – 3 мл 2н. хлороводородной кислоты, чтобы предотвратить образование коллоидных частиц сульфата бария и получить более крупные кристаллы.

2. Осаждение.

Анализируемый раствор нагрейте почти до кипения (кипение недопустимо, так как пары воды могут увлекать мельчайшие капли жидкости из стакана).

Параллельно с этим в другой стакан налейте 30 мл дистиллированной воды, прибавьте 3 – 5 мл 2Н серной кислоты, т.е. осадителя, и также нагрейте до кипения. Затем горячий раствор серной кислоты медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании палочкой, прилейте к горячему анализируемому раствору. Поставьте стакан с жидкостью и осадком на горячую водяную баню и дайте смеси отстояться. Осаждение из горячего раствора горячим раствором осадителя и последующее медленное охлаждение на бане способствуют образованию крупных кристаллов сульфата бария.

Когда раствор над осадком станет совершенно прозрачным, сделайте пробу на полноту осаждения. По стенке стакана прибавьте к раствору 2 – 3 капли серной кислоты. Если при этом не появится муть, то, следовательно, сульфат бария больше не образуется и полнота осаждения ионов Ba^{2+} достигнута. В противном случае добавьте в стакан горячий раствор серной кислоты, хорошо перемешайте и дайте отстояться.

Наконец, когда полнота осаждения будет достигнута, не вынимая палочки из стакана, накройте его листком бумаги и оставьте до следующего занятия для «созревания» осадка. Не забудьте записать номер вашего стакана.

3.Фильтрование. Промывание осадка.

Возьмите беззольный фильтр, хорошо пригоните его к воронке и, поместив воронку в кольцо штатива, подставьте стакан для собирания фильтрата. Затем осторожно по стеклянной палочке декантируйте прозрачную жидкость с осадка на фильтр. Старайтесь возможно меньше взмутить осадок; стеклянную палочку снова поместите в стакан, а не на стол.

Одновременно с этим приготовьте промывную жидкость: нагрейте в промывалке 250 – 300 мл дистиллированной воды и прилейте к ней 4 – 5 капель 2н. серной кислоты. Таким образом, промывная жидкость будет представлять собой разбавленный раствор осадителя.

Декантировав всю жидкость с осадка, приступайте к его промыванию. Для этого налейте в стакан 20 – 30 мл промывной жидкости, перемешайте палочкой, дайте осадку отстояться и декантируйте жидкость на фильтр. Промывание повторите несколько раз до полного удаления ионов Cl^- , т.е. до тех пор, пока собранная в пробирку порция фильтрата не будет давать мути хлорида серебра при действии нитратом серебра (в присутствии HNO_3).

Отмыв осадок от примесей Cl^- , количественно перенесите его на фильтр.

На фильтре осадок промойте несколько раз небольшими порциями горячей воды (без серной кислоты) для удаления ионов SO_4^{2-} . Промывание прекратите, когда собранная в пробирку порция фильтрата перестанет давать муть сульфата бария при добавлении хлорида бария.

4.Высушивание и прокаливание осадка.

Воронку с осадком накройте листком фильтровальной бумаги (со своей фамилией) и поместите в сушильный шкаф, нагретый до 100 – 105⁰С. Прокалить тигель до постоянной массы подсохший фильтр сверните, положите в прокаленный тигель и осторожно озолите под тягой на электрической плитке. Затем поместите тигель в муфельную печь, прокаливайте 25 – 30 мин, дайте остыть в эксикаторе и взвесьте на аналитических весах. Прокаливание (по 10 – 15 мин) и взвешивание повторите несколько раз до получения постоянной массы.

Доведение тигля с осадком до постоянной массы указывает, что эти процессы закончились и полученный сульфат бария уже не содержит примесей сульфида.

Отчет о работе

1. Результаты всех взвешиваний записывают в лабораторный журнал:

Форма записи

Взвешивание анализируемого образца

Навеска анализируемого образца -----
Взвешивание сульфата бария BaSO₄
 Масса тигеля после 1-го прокаливания -----
 « « « 2-го « -----
 Постоянная масса тигеля -----
 Масса тигеля с BaSO₄ после 1-го прокаливания -----
 « « с BaSO₄ « 2-го « -----
 Постоянная масса тигеля с BaSO₄ -----
 Масса полученного BaSO₄ -----

2.Используя опытные данные, вычислите массовую долю (%) хлорида бария BaCl₂ · 2H₂O.

Навеска чистого BaCl₂ · 2H₂O равна 0,4872 г. масса осадка сульфата бария BaSO₄ после прокаливания 0,4644 г.

Решение. Вычисляют массу бария (относительная атомная масса 137,40), содержащуюся в полученном осадке сульфата бария:

В 233,40 г BaSO₄ содержится 137,40 г Ba
 « 0,4644 « BaSO₄ « x « Ba
 $x = 0,4644 \cdot 137,40 / 233,40 = 0,2733$ г.

Эта же масса бария входила до реакции в состав навески BaCl₂ · 2H₂O, поэтому можно составить пропорцию:

0,4872 г BaCl₂ · 2H₂O составляют 100%
 0,2733 « Ba « x%
 $x = 0,2733 \cdot 100 / 0,4872 = 56,09\%$.

Контрольные вопросы.

1. Какие основные аналитические операции используются в этом методе анализа?
2. Как называется метод анализа при помощи которого определяется содержание Ba ?

Лабораторная работа

Тема: 4.2.2 Титриметрический анализ.

Наименование работы Ознакомление с посудой и техникой химического эксперимента в титриметрическом анализе.

Цель: Изучение химической посуды и вспомогательных принадлежностей, используемых в химической лаборатории и техники их использования.

Время: 2 часа

Приборы и реактивы: Все виды посуды

Теоретическая часть

В химических лабораториях используются разнообразная химическая посуда и различные принадлежности для измельчения материала, фильтрования, высушивания, промывания, прокаливания и т.д. Наиболее важное значение имеет стеклянная посуда. Кроме нее, применяют также посуду из фарфора, кварца, пластмасс, платины, серебра и других материалов. Набор посуды в лаборатории

зависит от характера выполняемой работы, но некоторые виды химической посуды являются неотъемлемой частью любой лаборатории: стаканы, пробирки, воронки, мерная посуда и т.д.

Посуда общего назначения.

В любой химической лаборатории используют пробирки, воронки, химические стаканы, делительные воронки, плоскодонные круглые колбы, конические колбы и т.д. (рис.1).

Пробирки бывают простые и калиброванные. Пробирка представляет собой стеклянную трубку, запаянную с одного конца, которую используют для разнообразных опытов с небольшими количествами веществ (преимущественно при качественном анализе). Жидкости в пробирку следует наливать столько, чтобы ее объем занимал не более $\frac{1}{2}$ объема пробирки. Смешивание реактивов в пробирке проводят аккуратно стеклянной палочкой или, держа пробирку между большим и указательным пальцем левой руки за верхний конец и придерживая средним пальцем правой руки наносят скользящие удары по нижней части пробирки.

Химические стаканы используют при самых разнообразных работах, особенно при аналитических. Они представляют собой тонкостенные цилиндры различной вместимости (50, 100, 200, 250, 500 и 1000 см³) с носиком и без него. Их нельзя нагревать на открытом пламени газовой горелки или открытой спирали электроплитки и на водяной бане.

Химические воронки бывают различных размеров и форм. Предназначены они для переливания жидкостей из одного сосуда в другой, для фильтрования, для пересыпания сыпучих веществ (воронки с широким диаметром и коротким концом) и т.д.

Плоскодонные колбы применяют для различных аналитических работ, а также для приготовления и хранения растворов. Они бывают различной вместимости. Их следует нагревать на водяной бане или на пламени горелки, а также электроплитке, используя асбестированную сетку. Плоскодонные колбы бывают с обычным открытым горлом или с горлом, имеющим шлиф.

Конические колбы могут быть использованы для различных работ, но чаще всего в них проводят титрование растворов. Они бывают с притертой пробкой и без нее, с обычным горлышком и с носиком. Вместимость их бывает от 10 см³ до 2 дм³. Эти колбы нельзя нагревать на открытом пламени горелки.

Кристаллизаторы – это плоские цилиндрические тонко- или толстостенные сосуды различной вместимости и диаметра. В них проводят кристаллизацию веществ, иногда же в них проводят и выпаривание, нагревая их только на водяной бане.

Соединительные элементы – переходы, изгибы, керны, муфты затворы, насадки, аллонжи применяются при сборке различных лабораторных приборов, аппаратов и установок. Широко используются в приборах и аппаратах соединительные краны различной формы и размеров. Выпускают стандартные краны одноходовые, двухходовые с проходными отверстиями под углом 30°, трехходовые, серповидные с проходными отверстиями под углом 120°.

Посуда специального назначения.

Эксикаторы – это толстостенные приборы (рис.6), предназначенные для медленного высушивания вещества или хранения гигроскопического вещества. Они состоят из корпуса и притертой стеклянной крышки. Нижнюю часть корпуса эксикатора заполняют веществом, поглощающим водяные пары, например кусками свежeproкаленной окиси кальция, или прокаленного хлорида кальция, или безводной окиси алюминия и др. Воздух в эксикаторе сухой, поэтому помещенное на фарфоровую вкладку вещество при хранении не поглощает водяных паров.

Эксикаторы бывают обычные и вакуум-эксикаторы. Последние имеют кран на крышке или сбоку корпуса, через который присоединяют эксикатор к вакуум-насосу. Шлиф эксикатора должен быть хорошо смазан вакуум-смазкой или тонким слоем вазелина. Открывая эксикатор, крышку следует сдвигать в горизонтальном направлении в сторону, а не поднимать вверх. Точно так же при закрывании эксикатора крышку постепенно надвигают сбоку. Перенося эксикатор с места на место, следует всегда поддерживать крышку большими пальцами обеих рук, так как она может легко соскользнуть и разбиться.

Нельзя оставлять эксикатор открытым, так как водопоглощающее вещество в нем быстро набирает влагу воздуха и эксикатор становится непригодным для дальнейшей работы.

Химическая посуда из других материалов.

Фарфоровая и высокоогнеупорная посуда. Фарфоровая посуда (ступки с пестиками, воронки Бюхнера, тигли, чашки, стаканы и др.) (рис.15) выдерживает сравнительно высокую температуру, ее можно нагревать до 1200°C. Фарфоровые изделия устойчивы к действию щелочей и других реактивов. Однако при взаимодействии веществ со щелочами или карбонатами фарфоровые тигли частично разрушаются и продукты разрушения в дальнейшем попадают в исследуемый раствор. В лабораторной практике используют фарфоровые тигли, применяемые для прокаливания осадков; они в достаточной мере удовлетворяют требованиям, предъявляемым при анализах средней точности. Для более точных анализов необходимо использовать платиновые тигли.

Фарфоровые чашки для выпаривания используют для нагревания и выпаривания жидкостей на водяной бане. Они бывают различного диаметра – от 3 до 45 см. Чашки для выпаривания небольшой вместимости бывают покрыты глазурью внутри и снаружи, а у чашек большего размера глазурью покрыта вся внутренняя поверхность, а снаружи – только на небольшом расстоянии от края.

Ступки применяют для измельчения не очень крупных кусков вещества, твердость которых меньше твердости фарфора. Ступка состоит из двух частей: собственно ступки, в которую помещают измельчаемое вещество, и пестика.

Ложки, шпатели применяют в лаборатории для отбора вещества, для снятия осадков фильтров и т.д.

Металлическое оборудование

В процессе работы в химической лаборатории используют разнообразное металлическое оборудование для установки и крепления приборов: для работы с раскаленными предметами, для захватывания мелких предметов и т. д. (рис.16).

Штативы используют для крепления на них различных приборов, делительных воронок и т. д. с помощью **муфт, лапок, колец, вилок.**

Зажимы – это приспособления для зажимания резиновых трубок (рис.17). Они бывают двух видов: пружинные зажимы Мора и винтовые – Гофмана. Для перекрытия жидкости в бескрановых бюретках удобнее пользоваться зажимом Мора, позволяющим легко регулировать скорость вытекания раствора.

Пинцеты – приспособления для захватывания мелких предметов и веществ, которые нельзя брать руками. В зависимости от назначения пинцеты имеют различную форму и размеры.

Металлические ступки предназначены для измельчения веществ, которые не действуют на металл ступки. Они бывают чугунные, стальные, бронзовые и т.д.

Опыт №1. Ознакомление и правила пользования посудой, используемой в титриметрическом анализе.

Мерная посуда

Для точного измерения объемов в количественном анализе применяют бюретки, пипетки и мерные колбы. При отмеривании объемов с небольшой точностью можно пользоваться цилиндрами или мензурками.

Мерные цилиндры и мензурки бывают различной вместимости – от 10 до 200 см³. На наружной стенке мерных цилиндров и мензурок нанесены деления с цифрами, указывающими объем в см³. Расстояние между цифрами делят на 10 частей. Что позволяет отмеривать объем с точностью до 1 см³. Уровень жидкости следует отмеривать по мениску, о чем подробнее будет изложено в дальнейшем.

Бюретки служат для титрования и являются приспособлением для отмеривания точных объемов жидкостей. Они представляют собой цилиндрические трубки с суженным концом, к которому при помощи резиновой трубки присоединяют оттянутую стеклянную трубочку (рис.10). На свободную часть резиновой трубки надевают металлический зажим, надавливая на который двумя пальцами, можно выпустить жидкость из бюретки. Иногда вместо зажима в резиновую трубку вставляют стеклянный шарик. Если слегка сжать резиновую трубку в том месте, где помещается шарик, то между ним и трубкой образуются узкие каналы, через которые вытекает жидкость из бюретки.

Бюретки калибруются в кубических сантиметрах и десятых долях; нулевое деление помещается в верху бюретки. Обычными бюретками можно отмерить объем с точностью до 0,03-0,05 см³ (вместимость бюретки от 10 до 100 см³, наиболее удобны бюретки вместимостью 25 и 50 см³).

Правила пользования бюреткой Перед наполнением бюретки тем раствором, объем которого хотят измерить, ее, как и всякий измерительный сосуд нужно тщательно вымыть. Необходимо особенно следить, чтобы на стенках бюретки не оставалось ни малейших следов жира, так как при выливании жидкости из бюретки на стенках остаются капли, и, следовательно, изменение объема окажется неточным.

Необходимо внимательно следить, чтобы в нижней, узкой трубке бюретки не оставалось пузырьков воздуха. Для удаления их открывают зажимы бюретки и дают жидкости вытекать сильной струей в подставленный стакан. Для бюреток со стеклянным шариком нужно отогнуть кверху оттянутую стеклянную трубочку и выпустить некоторое количество жидкости.

Поверхность жидкости в бюретке представляет собой вогнутую плоскость, называемую мениском. Отсчет проводят при нахождении глаз на уровне мениска по

нижнему его краю. Для того чтобы при отсчетах мениска был виден отчетливее, сзади бюретки рекомендуется поместить экран, сделанный из небольшого (5x5 см) куска картона, оклеенного белой бумагой, нижняя половина которого окрашена черной тушью (рис.11). По бюретке с цветной жидкостью отсчет следует проводить по верхнему краю мениска (рис.12).

Пипетки служат для точного отмеривания определенных объемов жидкостей. Они представляют собой длинные узкие трубки (рис.13); бывают пипетки простые и калиброванные, напоминающие по форме бюретки и имеющие такую же калибровку. В верхней узкой части простой пипетки имеется кольцевая метка, до которой пипетку наполняют жидкостью. Пипетки могут быть вместимостью 100, 50, 25, 15, 10, 5 и 1 см³.

Правила пользования пипеткой. Жидкость набирают в простую пипетку тщательно моют для удаления жира и других загрязнений и дважды ополаскивают исследуемым раствором для удаления воды. После этого, держа верхнюю часть пипетки большим и средним пальцами правой руки (рис.13), глубоко погружают нижний конец пипетки в жидкость (иначе можно жидкость засосать в рот) и всасывают в пипетку раствор так, чтобы уровень жидкости поднялся примерно на 2 см выше метки. Затем быстро закрывают верхнее отверстие пипетки слегка влажным (немокрым) указательным пальцем и ослабляют нижним так, чтобы жидкость начала медленно опускаться до тех пор, пока нижний край мениска не коснется метки; в этот момент палец снова прижимают. Уровень прозрачных жидкостей в пипетке отмеривают по нижнему мениску, а непрозрачных – по верхнему (глаза должны находиться на уровне метки).

Пипетку переносят в заранее приготовленный сосуд и, держа ее вертикально, дают жидкости вытечь. Затем прикасаются кончиком пипетки к стенке сосуда и ждут примерно 15 с. После этого вынимают из сосуда, не обращая внимания на оставшуюся каплю, так как пипетки калибруют по вытеканию. Выдуть эту каплю нельзя.

Мерные колбы используют для приготовления титрованных растворов, а так же при разбавлении исследуемого раствора до определенного объема.

Мерные колбы (рис. 14) представляют собой плоскодонные колбы с длинным узким горлышком, на которое нанесена круговая метка (черта). На колбе вытравлено число, указывающее ее вместимость в кубических сантиметрах при определенной температуре. Мерные колбы бывают вместимостью от 50 до 1000 см³ и реже до 2000 см³. Они имеют притертую стеклянную пробку или же приспособлены для закрывания резиновой пробкой.

Правила пользования Мерная колба (как любой измерительный сосуд) должна быть тщательно вымыта, чтобы при смешивании раствора не оставались капли выше метки. При перемешивании жидкости в мерной колбе нельзя держать ее за расширенную часть, так как жидкость в этом случае нагревается от соприкосновения с рукой, что влияет на точность измерения объема; колбу следует держать за горлышко большим и указательным пальцами правой руки, а указательным поддерживать пробку и переворачивать колбу несколько раз (если колба вместимостью более 0,5 дм³, то ее следует поддерживать пальцами левой руки за дно через чистое сухое полотенце).

Наполняют мерную колбу сначала через воронку, а перед заполнением воронку убирают и доливают очень осторожно, по каплям, лучше при помощи капельной пипетки до тех пор, пока нижний край мениска не коснется метки. Глаза наблюдателя при этом должны находиться на уровне метки. После доведения объема до метки колбу закрывают пробкой и раствор тщательно перемешивают.

Не разрешается нагревать растворы, находящиеся в мерных колбах.

Так как мерные колбы предназначены для разбавления определенного объема раствора, обмывать их исследуемым раствором, как это делается при работе с пипетками и бюретками, нельзя.

Опыт №2. Изучение методики титрования.

Методика титрования

Чистую бюретку ополаскивают 1-2 раза раствором, которым ее будут заполнять, закрепляют зажимом к штативу и через воронку заполняют раствором немного выше нулевого деления. Налит раствор, воронку обязательно убирают из бюретки, иначе во время титрования с воронки будет стекать оставшаяся в нем жидкость и измерение объема окажется не точным. Выгоняют пузырьки воздуха из нижней части бюретки, и уровень раствора доводят до нулевого деления. Исследуемый раствор помещают в коническую колбу и для установления точки эквивалентности в колбу добавляют несколько капель индикатора.

Титрование ведут сидя, правой рукой держат и вращают колбу с титруемым раствором, а левой управляют зажимом или краном бюретки. Сначала раствор из бюретки приливают быстро, вращая колбу, а по мере титрования по каплям до резкого изменения окраски раствора в колбе от 1 капли добавленного из бюретки раствора. Чтобы легче заметить переход окраски раствора, колбу с титруемым раствором во время титрования помещают на стеклянную пластину, под которую положена белая бумага, или на белую кафельную плитку. Чтобы убедиться в правильности окончания титрования, поступают следующим образом: 1) к оттитрованному раствору добавляют 1 каплю анализируемого раствора; 2) фиксируют объем раствора в бюретке и из нее к оттитрованному раствору добавляют 1 каплю раствора.

В обоих случаях цвет раствора в колбе должен резко измениться. Титрование каждого раствора проводят не менее 3-х раз. После каждого титрования, найдя по шкале бюретки объем израсходованного раствора, записывают его в лабораторный журнал. Результаты титрования не должны отличаться более чем на $0,5 \text{ см}^3$ (1 – 2 капли).

Отчет о работе

1. Зарисовать основные виды посуды.
2. Составить план титрования.

Контрольные вопросы

1. Назовите все виды посуды используемые в титриметрическом анализе?
2. Как пользоваться бюреткой?
3. Для чего используются мерные колбы?
4. Какие виды пипеток бывают?

5. Правила пользования пипеткой.
6. Какой измерительной посудой надо пользоваться при работе с летучими и ядовитыми веществами?
7. Какая химическая посуда называется мерной?

Лабораторная работа №22

Тема: 4.2.2 Титриметрический анализ.

Наименование работы: Приготовление стандартизированного раствора гидроксида натрия.

Цель: Научиться готовить растворы различной концентрации и стандартизировать их.

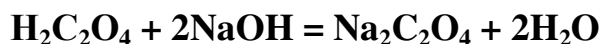
Время: 4 часа

Приборы и реактивы: мерные колбы, пипетки, пробирки, бюретки, индикаторы, NaOH, H₂C₂O₄ (сухой)

Ход работы

Опыт 1. Приготовление 100мл раствора щавелевой кислоты.

Взаимодействие щавелевой кислоты с гидроксидом натрия происходит по уравнению:



Поэтому эквивалентная масса H₂C₂O₄ · 2H₂O равна 126,07 : 2 = 63,04г/моль. Для установки титра гидроксида натрия вполне достаточно 100мл кислоты с концентрацией около 0,1Н. Следовательно, навеска должна составлять приблизительно 63,04 · 0,1 · 0,1 = 0,6304г

Выполнение опыта:

Взять щавелевую кислоту и взвесить 0,6304г на аналитических весах. Перенести кислоту в мерную колбу на 100мл. растворить навеску в дистиллированной воде и осторожно довести объем раствора до метки, тщательно перемешивая. Вычислите титр и нормальность стандартного раствора щавелевой кислоты по формулам:

1. $T = m/V$

2. $C_n = T \cdot 1000/\text{Э}$

Например, навеска H₂C₂O₄ · 2H₂O составила 0,6454г, тогда титр раствора:

$$T = m/V = 0,6454 : 100 = 0,006454\text{г/мл}$$

А нормальная концентрация:

$$C_n = T \cdot 1000/\text{Э} = 0,006454\text{г/мл} \cdot 1000 : 63,04 = 0,1024$$

Опыт 2. Приготовление 250мл приблизительно 0,1Н раствора гидроксида натрия из более концентрированного

Приготовление раствора из твердого NaOH связана с некоторыми затруднениями. Поверхность его всегда покрыта слоем карбоната натрия, присутствие которого в растворе исказит результаты титрования. Допустим, что имеется раствор гидроксида натрия, плотность которого была измерена ареометром и оказалась равной 1,39г/см³. Пользуясь таблицей легко установить, что массовая доля гидроксида натрия 36%

Эквивалентная масса NaOH равна 40,01г/моль.

Следовательно, для приготовления 250мл приблизительно 0,1Н раствора потребуется $40,01 \cdot 0,1 \cdot 0,25 = 1,0003$ чистого NaOH. Зная, что в исходном растворе массовая доля NaOH 36%, можно написать:

36 NaOH содержится в 100г раствора
1,0003г **Xг**

$$X = 1,0003 \cdot 100/36 = 2,78г$$

Чтобы не взвешивать раствор щелочи, пересчитайте массу его на объем:

$$V = m/\rho = 2,78/1,39 \approx 2мл$$

Выполнение опыта:

Отмерьте нужный объем концентрированного раствора NaOH с помощью маленького мерного цилиндра, разбавьте дистиллированной водой до 250мл и тщательно перемешайте.

Опыт 3. Стандартизация раствора натрия по щавелевой кислоте.

Выполнение опыта:

Тщательно вымытую бюретку ополосните раствором NaOH, заполните им носик, и убрав воронку, установите мениск жидкости на нулевом делении. Ополосните пипетку на 10 мл стандартным раствором щавелевой кислоты, перенесите его в коническую колбу, прибавьте каплю фенолфталеина и титруйте раствором щелочи до появления бледно-малиновой окраски, не исчезающей при взбалтывании в течении 1 минуты. Из трех отчетов титрования возьмите среднее и вычислите нормальную концентрацию раствора NaOH по формуле:

$$C_{н. щелочи} = \frac{C_{н.кислоты} \cdot V_{кислоты}}{V_{щелочи}}$$

например, на титрование 10мл 0,1024Н раствора щавелевой кислоты пошло в среднем 10,85мл щелочи

$$C_{н}NaOH = \frac{0,1024 \cdot 10}{10,85} = 0,09438$$

Отчет о работе

1. Вычислите титр и нормальность стандартного раствора щавелевой кислоты по формулам:

$$T = m/V$$

$$C_{н} = T \cdot 1000/\text{Э}$$

2. Из трех отчетов титрования возьмите среднее и вычислите нормальную концентрацию раствора NaOH по формуле:

$$C_{н. щелочи} = \frac{C_{н.кислоты} \cdot V_{кислоты}}{V_{щелочи}}$$

Контрольные вопросы

1. Какой раствор называется титрантом или стандартным?
2. Как определить точку эквивалентности?
3. Описать методику титрования.
4. Какая химическая посуда называется мерной?

Лабораторная работа

Тема: 4.2.2 Титриметрический анализ.

Наименование работы Приготовление стандартизированного раствора соляной кислоты.

Цель: Научиться готовить растворы различной концентрации и стандартизировать их определять щелочность пищевых продуктов.

Время: 4 часа

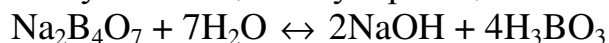
Приборы и реактивы: мерные колбы на 100мл, 250мл, пипетки на 10мл, мерные пробирки, бюретки, метиловый оранжевый, HCl 1,179г/см³, Na₂B₄O₇ · 10H₂O

Эта лабораторная работа складывается из нескольких операций. Сначала из навески готовят стандартный раствор тетрабората (или карбоната) натрия. Затем получают приблизительно 0,1н. раствор соляной кислоты. Наконец, стандартизируют кислоту по тетраборату (или карбонату) натрия.

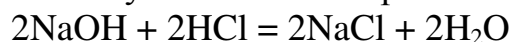
Ход работы

Опыт №1. Приготовление 100 мл стандартного раствора тетрабората натрия.

Исходным веществом, наиболее удобным для установки титра соляной кислоты, считают тетраборат Na₂B₄O₇ · 10H₂O. Водный раствор его благодаря гидролизу имеет щелочную реакцию:

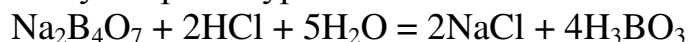


поэтому его можно титровать кислотами:



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

Из суммарного уравнения



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

Поскольку моль тетрабората натрия Na₂B₄O₇ + 10H₂O в этой реакции взаимодействует с двумя молями ионов водорода, эквивалентная масса соли равна 381,4 : 2 = 190,7 г/моль. Для приготовления 100мл 0,1 н. раствора требуется 190,7 · 0,1 · 0,1 = 1,907 г тетрабората натрия. Но отвесить точно вычисленную массу трудно. Поэтому в маленькой пробирке или на часовом стекле возьмите навеску свежеперекристаллизованного (не выветрившегося) тетрабората около 2 г, с точностью до 0,0002 г, перенесите при помощи воронки в мерную колбу вместимостью 100 мл и, обмывая воронку, прилейте немного горячей воды, так как в холодной он растворяется плохо. Добившись полного растворения, охладите колбу водой под краном и доведите объем раствора дистиллированной водой до метки. Не забудьте при этом убрать воронку, и прибавление воды заканчивайте с помощью пипетки осторожно, по каплям, держа глаз на уровне метки. Если все-таки воды будет прилито больше, чем следует, то отливать ее нельзя, нужно повторить весь

процесс приготовления раствора. Приготовив раствор, тщательно перемешайте его, закрыв колбу пробкой.

Титр раствора вычислите как обычно, делением навески на объем раствора. Положим, что навеска тетрабората натрия составляла 1,8764, тогда $T = 1,8764/100 = 0,01876$ г/моль.

Нормальную концентрацию раствора найдите по формуле

$$N = T \cdot 1000/\Xi = 0,01876 \cdot 1000/190,7 = 0,09837.$$

Величины титра или нормальной концентрации раствора всегда должны иметь четыре значащих цифры.

Опыт №2. Приготовление 250 мл приблизительно 0,1 н. раствора соляной кислоты.

Эквивалентная масса HCl равна 36,46 г/моль. Поэтому в 250 мл 0,1 н. раствора ее должно содержаться $36,46 \cdot 0,1 \cdot 0,25 = 0,912$ г.

Для дальнейших вычислений необходимо определить полностью имеющейся концентрированной кислоты. Измерьте ее, опустив ареометр в цилиндр с кислотой. Допустим, плотность оказалась равна $1,179$ г/см³. Из приложения IX видно, что кислота такой плотности имеет массовую долю HCl 36%. Зная это вычислите, в какой массе концентрированной кислоты содержится нужная масса чистой HCl:

36 г HCl содержится в 100 г кислоты

$$0,912 \ll \text{HCl} \ll \ll x \ll \ll x = 0,912 \cdot 100/36 \approx 2,53 \text{ г}$$

Но взвешивать кислоту неудобно. Поэтому пересчитайте массу ее на объем:

$$V = m/\rho = 2,53/1,179 \approx 2,1 \text{ мл.}$$

Отмерьте этот объем концентрированной кислоты маленькой мензуркой (лучше градуированной пробиркой) и разбавьте дистиллированной водой до 250 мл. полученный раствор тщательно перемешайте.

Опыт №3. Стандартизация раствора соляной кислоты по тетраборату натрия.

Титрование ведите с метиловым оранжевым. Приливаем раствор кислоты из бюретки к раствору тетрабората натрия.

Тщательно вымытую бюретку дважды ополосните небольшими порциями кислоты для удаления остатков воды. Пользуясь воронкой, наполните воронку кислотой так, чтобы мениск ее был несколько выше нулевого деления. Заполните раствором оттянутую трубку, вытеснив из нее пузырьки воздуха. Затем уберите воронку, так как с нее может капать раствор, и, выпуская лишнюю кислоту, установите нижний край мениска на нулевом делении. В таком состоянии бюретка подготовлена к работе.

Чистую пипетку вместимостью 10 мл ополосните раствором тетрабората натрия и отмерьте 10,00 мл его в коническую колбу для титрования. Не выдувайте из пипетки последнюю каплю жидкости, а только прикоснитесь концом ее к стенке колбы. Прилейте к отмеренному раствору тетрабората натрия одну каплю метилового оранжевого.

Для удобства титрования в другой конической колбе приготовьте «свидетель». Отмерьте в нее 20 мл дистиллированной воды, прибавьте 1 каплю метилового оранжевого и 1-2 капли кислоты. При этом раствор должен приобрести очень слабое, но заметное розовое окрашивание.

На основание штатива положите лист белой бумаги, подставьте колбу с исходным раствором тетрабората натрия под бюретку и приступайте к титрованию, соблюдая все правила. Первое титрование считайте ориентировочным. Но затем добейтесь того, чтобы желтая окраска метилового оранжевого переходила в бледно-розовую от одной избыточной капли кислоты.

Титрование ведите до 3-х раз, возьмите среднее арифметическое и вычислите нормальную концентрацию раствора кислоты.

Допустим, что на 10,00 мл 0,09837 н. раствора тетрабората натрия при трех титрованиях было израсходовано 9,50; 9,70 и 9,65 мл соляной кислоты. Первое из этих чисел отбросьте как сильно отклонившуюся величину. Из остальных двух отсчетов возьмите среднее:

$$V_{\text{HCl}} = (9,70 + 9,65)/2 = 9,68 \text{ мл.}$$

Вычислите нормальную концентрацию кислоты:

$$N_{\text{HCl}} \cdot 9,68 = 0,09837 \cdot 10,00, \text{ откуда } N_{\text{HCl}} = 0,09837 \cdot 10,00/9,68 = 0,1016.$$

Титрованный раствор соляной кислоты используйте для последующих определений.

Зная нормальную концентрацию кислоты, можно вычислить и ее титр:

$$T = N \cdot 1000 = 0,1016 \cdot 36,46/1000 = 0,003704 \text{ г/мл.}$$

Однако для большинства анализов достаточно знать только нормальную концентрацию раствора.

Опыт №4. Ацидиметрическое титрование.

Определение содержания щелочи в растворе.

Стандартизированный раствор соляной кислоты служит для определения содержания (или концентрации) щелочей в растворах. Определение аналогично установлению нормальности кислоты по тетраборату натрия.

В мерную колбу вместимостью 100 мл возьмите для анализа немного раствора щелочи (NaOH или KOH). Доведите объем раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешайте.

Подготовьте бюретку, как описано выше для титрования щелочи кислотой. Промойте пипетку анализируемым раствором щелочи. Затем 10,00 мл исследуемого раствора перенесите пипеткой в коническую колбу, прибавьте каплю метилового оранжевого и титруйте раствором кислоты до перехода от одной капли желтой окраски индикатора в бледно-розовую.

Из сходящихся результатов титрования возьмите среднее. Вычислите сначала нормальную концентрацию щелочи, а затем массу ее в 100 мл анализируемого раствора.

Отчет о работе

1. Вычислите нормальную концентрацию раствора тетрабората натрия по формуле:

$$N = T \cdot 1000/\bar{V}$$

2. Вычислите нормальную концентрацию кислоты.

3. Вычислите сначала нормальную концентрацию щелочи, а затем массу ее в 100 мл анализируемого раствора.

Контрольные вопросы

1. Как фиксируют точку эквивалентности?
2. Как пользоваться бюреткой?
3. Какие методы титрования вы знаете?

Лабораторная работа

Тема: 4.2.2 Титриметрический анализ.

Наименование работы: Определение титруемой кислотности сырья и продуктов.

Цель: Научиться определять титруемую кислотность пищевых продуктов.

Время: 2 часа

Приборы и реактивы: пипетки, колбы на 150-200мл, бюретки, фенолфталеин, дистиллированная вода, 0,1Н раствор гидроксида натрия, молоко, сливки, кефир, дрожжи..

Теоретический материал.

Метод заключается в титровании кислых солей, белков, углекислого газа, и других компонентов молока раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. Титруемую кислотность молока и молочных продуктов выражают в градусах Тернера (число мл 0,1Н раствора щелочи, пошедшей на нейтрализацию 100мл продукта).

Ход работы

Опыт №1 Определить кислотность пищевых продуктов

Молоко. 10 мл хорошо перемешанного молока отмеривают пипеткой в коническую колбу, добавляют 20мл дистиллированной воды и 3 капли фенолфталеина, тщательно перемешивают. Колбу перемещают на лист белой бумаги и титруют раствором щелочи до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин. Кислотность молока (в градусах Тернера) равна количеству мл 0,1Н раствора NaOH, пошедшего на нейтрализацию 10 мл молока умноженного на 10.

Сливки. В коническую колбу емкостью 150-200мл воды и 10 мл перемешанных сливок. Фильтровальной бумагой удаляют остатки сливок с наружной стороны пипетки, ополаскивают ее этой смесью 3-4 раза каждый раз втягивая смесь до метки, и давая после этого жидкости полностью стекать. В колбу прибавить 3 капли фенолфталеина, перемешивают и титруют аналогично молоку.

Кефир. До удаления из него углекислого газа определяют общую кислотность. Для этого после переливания отмеривают пипеткой 10мл кефира определяют кислотность, как в сливках. Для установления постоянной кислотности содержимое бутылки выливают в колбу на 500мл и удаляют, углекислый газ нагреванием у течение 10мин на водяной бане при температуре продукта 45⁰С. в охлажденном до 20⁰С продукте определяют кислотность как в сливках.

Устраняемую кислотность находят по разнице между общей и постоянной кислотностью.

Дрожжи

Берут навеску дрожжей массой 10г с точностью не более $\pm 0,01$ г, растирают в фарфоровой ступке и переносят в сухую коническую колбу вместимостью 100-150см³, приливают цилиндром 50см³ дистиллированной воды и перемешивают до полного растворения дрожжей. В полученную болтушку добавляют 3 капли 1% раствора фенолфталеина. Болтушку титруют 0,1 Н раствором NaOH до появления устойчивого розового окрашивания, не исчезающего при спокойном состоянии колбы в течение 20-30с.

Отчет о работе

1. Вычислить титруемую кислотность всех продуктов.

2. Вычислить кислотность дрожжей по формуле:

$$X = \frac{V \cdot k \cdot 6 \cdot 100}{10}$$

Где **V**- количество 0,1Н щелочи, пошедшей на титрование, мл;

k – поправочный коэффициент к титру раствора щелочи, $k = 1$;

6- количество уксусной кислоты, соответствующее 1мл 0,1 Н раствора щелочи, мл; **100**-пересчет на 100г дрожжей;

10-масса дрожжей, г.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается сущность метода титрования?
2. Опишите методику титрования.

Лабораторная работа

Тема: 4.2.2 Титриметрический анализ.

Наименование работы Приготовление стандартизованного раствора перманганата калия.

Цель: Научиться готовить стандартные и стандартизированные растворы.

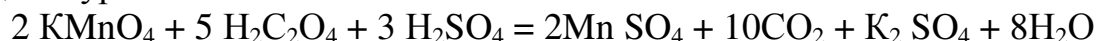
Время : 4 часа

Приборы и реактивы: мерные колбы на 100 и 500 мл, бюретка, химическая посуда, KMnO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{H H}_2\text{SO}_4$.

Ход работы

Опыт №1. Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты.

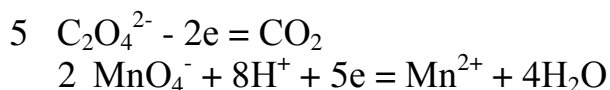
Перманганат калия взаимодействует со щавелевой кислотой в сернокислой среде по уравнению:



аналогично взаимодействует с оксалатами:



В этих реакциях окисляются анионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Каждый из них, теряя 2 электрона, превращается в 2 электронейтральные молекулы CO. Зато Mn (7), наоборот, приобретая 5 электронов, восстанавливается до Mn (2).



Очевидно эквивалентная масса щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которой мы воспользуемся как стандартным раствором, равна $\frac{1}{2}$ молярной массы, т.е. $126,07/2 = 63,04$ г/моль. Для приготовления 100 мл 0,005 Н раствора нужно взять $63,04 \cdot 0,05 = 0,3152$ г щавелевой кислоты.

Возьмите навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на аналитических весах, растворите ее в колбе вместимостью 100мл, доведите объем раствора до метки и тщательно перемешайте. Вычислите титр, и нормальную концентрацию исходного раствора щавелевой кислоты.

Например навеска которой составила 0,2988 г, тогда

$$T = 0,2988/100 = 0,002988 \text{ г/мл,}$$

а нормальная концентрация

$$C_N = T \cdot 1000/\text{Э} = 0,2988 \cdot 1000/63,04 = 0,04741$$

Опыт №2. Приготовление приблизительно 0,05Н раствора перманганата калия.

Нормальную концентрацию раствора перманганата устанавливают по реакции, протекающей в кислой среде. В этом случае эквивалентная масса KMnO_4 равна $158,03/5 = 31,61$ г/моль. Теоретически для приготовления 0,25 л 0,05Н раствора следовало бы взять $31,61 \cdot 0,05 \cdot 0,25 = 0,3952$ г KMnO_4 , но учитывая, что продажный препарат не совсем чист и, кроме того, часть перманганата расходуется на окисление присутствующих в воде восстановителей, отвесьте на технических весах 0,4 г KMnO_4 . навеску растворите 250 мл воды, следующим образом: приливайте в стакан с навеской небольшие порции горячей воды время от времени сливая жидкость с кристаллов в специально приготовленную склянку. Растворение ускоряйте путем непрерывного перемешивания. Когда вся навеска перейдет в раствор, прилейте к нему оставшуюся воду, тщательно перемешайте, закройте пробкой, оберните черной бумагой и оставьте. При хранении раствора на свету происходит разложение перманганата калия.



Тот же осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$ выделяется в результате взаимодействия перманганата калия с восстановителями.

Через 5-7 дней, раствор титр, которого станет постоянным, осторожно слейте с осадка в другую склянку. Он нуждается еще в установке нормальной концентрации по исходному веществу.

Опыт №3. Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте.

Хорошо вымытую бюретку промойте раствором перманганата калия и подготовьте к титрованию. Ополосните пипетку раствором щавелевой кислоты и перенесите 10 мл его в коническую колбу. Прибавьте 8-10 мл 2Н раствора серной кислоты, нагрейте до $70-80^\circ \text{C}$ (не допуска кипения, при котором щавелевая кислота разлагается) и горячий раствор титруйте перманганатом калия.

Раствор перманганата калия приливайте медленно, по каплям, при непрерывном взбалтывании жидкости. Каждую следующую каплю добавляйте лишь после того, как обесцветилась предыдущая. Первоначальное обесцвечивание

перманганата будет происходить медленно, но затем по мере образования сульфата марганца, играющего роль катализатора, оно ускорится. Титрование прекратите, когда избыточная капля перманганата сообщит раствору бледно-малиновую окраску, не исчезающую в течение 1-2 минут. Объемы раствора перманганата калия отсчитывайте по верхнему краю мениска, т.к. нижний плохо виден. Повторите титрование 3 раза, возьмите среднее значение и вычислите нормальную концентрацию раствора.

Например, если на титрование 10 мл 0,04741N раствора щавелевой кислоты пошло в среднем 9,15 мл раствора перманганата калия, то нормальная концентрация его

$$C_{\text{нкмно}_4} = 0,0474 \cdot 10/9,15 = 0,05181$$

Отчет о работе

1. Вычислите титр, и нормальную концентрацию исходного раствора щавелевой кислоты по формулам:

$$T = m/100$$

а нормальная концентрация

$$C_{\text{н}} = T \cdot 1000/\text{Э}$$

2. Вычислите нормальную концентрацию раствора перманганата калия по формуле:

$$C_{\text{КМнО}_4} = \frac{\tilde{N}_{\text{щавелевая}} \cdot V_{\text{щавелевая}}}{V_{\text{нО}_4}}$$

Контрольные вопросы.

1. Что называется стандартным раствором?
2. Почему нельзя приготовить точный раствор перманганата калия?
3. Методика титрования.
4. Как определить титр концентрации раствора?

Лабораторная работа

Тема: 4.2.2 Титриметрический анализ.

Наименование работы: Определение содержания железа перманганатометрическим методом в соли Мора

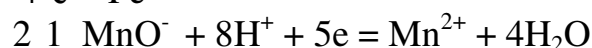
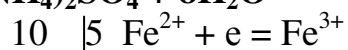
Цель: Научиться определять качественный состав исследуемой смеси перманганатометрическим методом.

Время: 2 часа

Приборы и реактивы: мерные колбы на 100мл; пипетки; бюретки; соль Мора; перманганат калия; 2N раствор серной кислоты.

Теоретическая часть

Определение содержания Fe^{2+} в растворах считают одним из самых важнейших применений перманганатометрии. Рассмотрим перманганатометрическое определение в растворе соли Мора, имеющий состав $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При титровании перманганатом раствора этой соли в кислой среде происходит реакция:



В данном случае эквивалентная масса соли Мора равна ее молярной массе. Поэтому и эквивалентная масса железа равна 55,85 г/моль.

Ход работы.

Определение содержания железа в растворе соли Мора.

мерную колбу вместимостью 100 мл возьмите для анализа немного (произвольно) раствора соли Мора, доведите объем его до метки и перемешайте. Ополосните полученным раствором пипетку, перенесите 10 мл его в коническую колбу, подкислите 8-10 мл 2Н раствором H_2SO_4 (на холоду, при нагревании Fe^{2+} окисляется кислородом воздуха до Fe^{3+}), и титруйте раствором перманганата калия до появления бледно малиновой окраски не исчезающей в течение 1 минуты. Повторите титрование 3 раза, возьмите среднее из отсчетов и вычислите количество граммов железа в анализируемом растворе.

Например: допустим, что на титрование 10 мл соли пошло в среднем 12,50 мл 0,05181Н раствора перманганата. Тогда нормальная концентрация раствора соли Мора

$$C_n = 0,05181 \cdot 12,50 / 100,06476$$

Умножив нормальную концентрацию на эквивалентную массу железа (55,85), мы нашли бы среднее содержание его в 1 л раствора. Но анализировались лишь 100 мл раствора. Содержание железа в них будет равно: $0,06476 \cdot 55,85 \cdot 0,1 = 0,156\text{г}$

Отчет о работе.

1. Рассчитать содержание железа в растворе соли Мора.

Контрольные вопросы.

1. На каком методе основано определение содержания железа?
2. Какое вещество в данной методике является титрантом?

Лабораторная работа

Тема: 4.2.2 Титриметрический анализ.

Наименование работы: Приготовление рабочего раствора Трилона Б и его стандартизация по установленному веществу.

Цель: Изучить методику приготовления раствора комплексона III и научиться стандартизировать его.

Время: 4 часа

Приборы и реактивы: мерные колбы, аналитические весы, пипетки на 20, 25мл, конические колбы на 250мл, бюретки, комплексон III, фиксаж MgSO_4 , аммонийная буферная смесь, кислотный хром темно-синий или эриохром черный-Т.

Ход работы

Опыт №1. Приготовление стандартного раствора комплексона III.

Навеску массой 4,65 или близкую к ней по массе точно взвешивают на аналитических весах, переносят через воронку в мерную колбу объемом 0,25л, остатки со стекла смывают струей воды. Вращательными движениями тщательно перемешивают содержимое колбы до полного растворения навески, доводят раствор дистиллированной водой до метки. Колбу плотно закрывают пробкой и снова тщательно перемешивают.

Титр приготовленного раствора можно проверить методом пипетирования по стандартному раствору, например сульфата магния (хч), приготовленного из фиксанала (приготовление стандартных растворов из фиксаналов)

Опыт №2. Определение титра и молярной концентрации эквивалентов раствора комплексона III.

Пипеткой точно отбирают (20,00-25,00 мл) приготовленного из фиксанала раствора сульфата магния, переносят в коническую колбу объемом 250мл, прибавляют 10,00 мл раствора аммонийной буферной смеси, 5-7 капель спиртового раствора кислотного хром темно-синего или эриохрома черного Т (можно сухой смеси индикатора с NaCl или KCl в соотношении 1:100 или 1:200 на кончике шпателя). Раствор окрасится в вишнево-красный цвет вследствие образования комплексного соединения индикатора с катионами магния. Раствор в колбе титруют приготовленным раствором комплексона III при тщательном перемешивании до перехода вишнево-красной окраски в сине-фиолетовую. Для точного установления точки эквивалентности в титруемый раствор добавляют еще 1 каплю комплексона III. Появление синей окраски свидетельствует о конце титрования и о полном связывании катионов Mg^{2+} в прочное внутрикомплексное соединение $Na^2[MgY]$. Титрование повторяют 3 раза и находят средний объем комплексона III.

Для более точного фиксирования точки эквивалентности титрование рекомендуется проводить в присутствии «свидетеля». Для приготовления «свидетеля» к 100см³ дистиллированной воды добавляют 5,00см³ аммонийного буферного раствора и 0,01 г смеси индикатора с хлоридом натрия или калия. Окраска раствора становится сине-фиолетовой. По этому цвету «свидетеля» сравнивают окраску титруемого раствора. Затем в колбу с исследуемым раствором добавляют 1 каплю комплексона III. Раствор должен посинеть.

Молярную концентрацию эквивалентов комплексона III вычисляют по формуле:

$$\frac{c(1/2Na_2H_2Y)}{c(1/2MgSO_4)} = \frac{V(MgSO_4)}{V(Na_2H_2Y)}$$

или

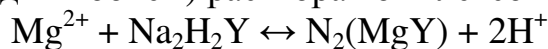
$$c(1/2Na_2H_2Y) = \frac{c(1/2MgSO_4) \cdot V(MgSO_4)}{V(Na_2H_2Y)}$$

Зная молярную концентрацию эквивалентов комплексона III, вычисляют его титр

$$T(Na_2H_2Y) = \frac{c(1/2Na_2H_2Y) \cdot M(1/2Na_2H_2Y)}{1000}$$

В дальнейшем для вычисления результатов анализа удобнее пользоваться титром по определяемому компоненту.

Рассмотрим определение молярной концентрации эквивалентов и титра комплексона III по кальцию, если на титрование $20,00\text{см}^3$ раствора MgSO_4 , приготовленного из фиксанала $c(1/2\text{MgSO}_4) = 0,1$ моль/л, израсходовано $19,55\text{см}^3$ (средний объем) раствора комплексона III. Составляют уравнение реакции:



Вычисляют молярную концентрацию эквивалентов комплексона III по формуле:

$$c(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = \frac{c(1/2\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4)}{V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})}$$

$$c(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = \frac{0,1 \cdot 20}{19,55} \text{ моль/л} = 0,1025 \text{ моль/л}$$

вычисляют титр комплексона III по Ca^{2+} :

$$T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}/\text{Ca}^{2+}) = \frac{c(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot M(1/2\text{Ca}^{2+})}{1000}$$

Отчет о работе

1. Вычислить молярную концентрацию эквивалентов комплексона III по формуле:

$$\frac{c(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})}{c(1/2\text{MgSO}_4)} = \frac{V(\text{MgSO}_4)}{V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})}$$

Контрольные вопросы

1. Какие индикаторы используются в комплексометрии?
2. В чем сущность комплексометрии?

Лабораторная работа

Тема: 4.2.2 Титриметрический анализ.

Наименование работы Определение общей жесткости воды (контрольная задача)

Цель: Определить общую жесткость воды комплексометрическим методом.

Время 4 часа

Приборы и реактивы: конические колбы на 250мл, весы, бюретки, аммонийная буферная смесь, кислотный хром темно-синий или эриохром черный-T, комплексон III, NaOH (2Н), сульфид натрия Na_2S

Теоретическая часть

Общая жесткость воды показывает содержание миллимоль гидрокарбонатов, сульфатов и хлоридов кальция и магния в 1л воды.

Ход работы

В коническую колбу объемом 250мл вносят 100мл исследуемой воды, отмеренной бюреткой или мерной колбой (мутную воду предварительно фильтруют). Затем прибавляют 5мл аммонийной буферной смеси, 5-7 капель спиртового раствора индикатора или приблизительно 0,01г сухой смеси

кислотного хром темно-синего (или эриохрома черного Т) с сухим хлоридом натрия или калия (1:100) и сразу же титруют раствором комплексона III, молярная концентрация эквивалентов которого равна 0,1 моль/л (учитывая, что раствор приготовлен из фиксанала). К концу титрования раствор комплексона III прибавляют по каплям, тщательно встряхивая смесь в колбе после добавления каждой капли. Титрование продолжают до изменения вишнево-красной окраски раствора в фиолетовую и от одной следующей капли комплексона III – в синюю (с зеленоватым оттенком при титровании в присутствии эриохрома черного Т). определение проводят три раза.

Если на титрование 100мл воды расходуется больше 5мл раствора комплексона III, $c(1/2Na_2H_2Y) = 0,1$ моль/л, то это указывает, что в отмеренном объеме воды суммарное содержание кальция, магния $c(1/2 Ca^{2+}, Mg^{2+})$ больше 0,5 ммоль/л. в таких случаях следует определение повторить, взяв меньший объем воды и разбавив его в мерной колбе до 100мл дистиллированной воды.

Нечеткое изменение окраски раствора в точке эквивалентности указывает на присутствие в воде катионов $Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$, мешающих отделению. Для устранения влияния мешающих катионов к отмеренной для титрования пробе воды прибавляют 1-2 мл раствора сульфида натрия Na_2S , массовая доля сульфида натрия в котором 1,5-2%, после чего, не отделяя осадка сульфидов $Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$, проводят титрование раствором комплексона III, как указывалось выше. При анализе воды методом комплексонометрии можно определять не только общую жесткость, используя индикатор кислотный хром темно-синий или эриохром черный Т, но и жесткость, обусловленную присутствием только солей кальция или магния. Для этого титруют одну порцию воды, как описано выше (в присутствии одного из индикаторов: кислотного хром темно-синего или эриохрома черного Т). затем из другой порции воды, применяя в качестве индикатора мурексид, оттитровывают только соли кальция.

Практически для определения жесткости воды, обусловленной присутствием только солей кальция, к 100мл исследуемой воды добавляют 5-6мл раствора щелочи NaOH или KOH, молярная концентрация которой равна 2 моль/л, сухую смесь мурексида с NaCl (раствор приобретает розовую окраску) и титруют раствором комплексона III до перехода окраски в сине-фиолетовый цвет.

Зная объем раствора комплексона III, израсходованный на титрование Ca^{2+}, Mg^{2+} с кислотным хром темно-синим или эриохромом черным Т, и объем раствора, пошедший на титрование только Ca^{2+} , находят объем раствора комплексона III, который расходуется на титрование Mg^{2+} .

Рассмотрим определение общей жесткости воды, если на титрование 100мл воды израсходовано 2,4мл раствора комплексона III, $c(1/2Na_2H_2Y) = 0,1$ моль/л, по формуле

$$Ж_{\text{п}} = \frac{c(1/2Na_2H_2Y) \cdot V(Na_2H_2Y) \cdot 1000}{100}$$

$$Ж_0 = \frac{0,1 \cdot 2,4 \cdot 1000}{100} \text{ ммоль/л} = 2,4 \text{ ммоль/л}$$

$$Ж_0 = 2,4 \text{ ммоль/л}$$

Зная общую и карбонатную жесткость, можно вычислить некарбонатную жесткость J_n :

$$J_n = J_0 - J_b$$

Например, определим общую и некарбонатную жесткость воды, если на титрование 100мл воды израсходовано 4,8мл раствора комплексона III,

$$c(1/2Na_2H_2Y) = 0,1 \text{ моль/л}, J_b = 2 \text{ ммоль/л}:$$

$$J_0 = \frac{0,1 \cdot 4,8 \cdot 1000}{100} \text{ ммоль/л} = 4,8 \text{ ммоль/л}$$

$$J_n = 4,8 - 2 \text{ ммоль/л} = 2,8 \text{ ммоль/л}$$

В методе комплексообразования, как и других методах титриметрического анализа, если невозможно провести точное определение содержания катионов прямым титрованием, применяют обратное титрование или титрование по методу замещения.

Комплексометрически можно определять в исследуемых образцах не только катионы, но и анионы. Например, фосфат-ионы. Для этого их осаждают раствором сульфата магния. Выпавший осадок количественно отделяют фильтрованием, растворяют в кислоте и в полученном растворе, при соответствующих условиях, оттитровывают катионы магния стандартным раствором комплексона III. По данным титрования вычисляют содержание фосфат-ионов.

Отчет о работе

1. Определить общую жесткость воды, по формуле

$$J_n = \frac{c(1/2Na_2H_2Y) \cdot V(Na_2H_2Y) \cdot 1000}{100}$$

2. Вычислить некарбонатную жесткость J_n по формуле:

$$J_n = J_0 - J_b$$

Контрольные вопросы

1. Что такое комплексоны и каково их назначение?
2. Укажите свойства металлиндикаторов, используемых в комплексометрии.

Лабораторная работа

Тема 4.2.3 Физико-химические методы анализа

Наименование работы: Определение содержания меди в растворе сульфата меди фотоэлектроколориметрическим методом.

Цель: Познакомиться с техникой работы на ФЭК-М и определить концентрацию меди в растворе сульфата меди этим способом.

Время: 6 часа

Приборы и реактивы: Фотоэлектроколориметр (ФЭК-М), мерные колбы, пипетки, H_2SO_4 (конц.), $CuSO_4$ (сухой), аммиак.

Ход работы.

Опыт 1. Приготовление раствора сравнения для построения калибровочного графика.

10мл разбавленного (1:3) раствора аммиака переносят в мерную колбу на 50мл, добавляют 1 каплю концентрированной серной кислоты $\rho = 1,81\text{г/см}^3$ и доводят дистиллированной водой до метки /нулевой раствор/.

Опыт 2. Приготовление стандартного раствора соли меди.

3,927г сульфата меди переносят в мерную колбу вместимостью 1л, растворяют, приливают 5мл концентрированной серной кислоты и доливают водой до метки. В 1мл этого раствора содержатся 1мг иона Cu^{2+} .

Оптическую плотность растворов измеряют на ФЭК-М различными способами.

Ознакомиться с техникой работы на ФЭК-М.

Опыт 3. Построение калибровочного графика.

В 6 мерных колб вместимостью по 50мл отмерьте соответственно по 25,20,15,10,5,3мл стандартного раствора соли меди. В каждую из колб прибавляйте по 10мл разбавленного раствора аммиака и доведите объемы дистиллированной водой до метки.

Определение оптической плотности D начните с раствора имеющего наибольшую концентрацию меди. Для этого раствор из колбы налейте в кювету с рабочей длиной 1см, закройте кювету крышкой и измерьте оптическую плотность раствора. Измерив оптическую плотность D всех растворов, постройте калибровочный график. При этом по горизонтальной оси откладываете концентрации ионов Cu^{2+} /т.е.0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1; 0,06мг меди в 1мл/, а по вертикали соответствующие им оптические плотности растворов.

Опыт 4. Определение меди в исследуемом растворе.

В мерную колбу вместимостью 50мл возьмите для анализа немного испытуемого раствора, который может содержать от 0,01 до 0,5мг Cu^{2+} . Прибавьте в колбу 1 каплю концентрированной серной кислоты, нейтрализуйте разбавленным /1:3/ раствором NH_4OH прибавляя его по каплям до появления мути. Прилейте еще 10мл NH_4OH и доведите объем до метки водой.

Раствор тщательно перемешайте, наполните им кювету с рабочей длиной 1см и измерьте оптическую плотность его на первом барабане при красном светофильтре, т.е. при тех условиях при каких был получен калибровочный график. Зная величину оптической плотности, найдите по калибровочному графику концентрацию иона Cu^{2+} в миллиграммах на 1 мл раствора. Умножив ее на объем всего анализируемого раствора /50мл/, вычислите общую массу меди.

Отчет о работе.

1. Выполнить опыты.
2. Построить калибровочный график.
3. Определить содержание меди в растворе по калибровочному графику.

Контрольные вопросы.

1. Как построить калибровочный график?
2. Назовите основные узлы фотометра.
3. Значение блока питания.
4. Значение микропроцессорной системы.
5. Состав фотометрического блока.

6. Что такое монохроматор.
7. Что представляет собой кюветное отделение.
8. Фотометрическое устройство, его значение.
9. Принцип действия фотометра.
10. Что такое фотоэффект, фотоэлемент.
11. Где явление фотоэффекта используется в быту, в жизни.

Лабораторная работа

Тема 4.2.3 Физико-химические методы анализа

Наименование работы: Определение содержания глюкозы в водном растворе на поляриметре.

Цель: Изучить устройство портативного поляриметра и принцип работы на нем. **Время:** 4 часа

Приборы и реактивы: поляриметр портативный, водный раствор глюкозы

Ход работы

Получите у преподавателя водный раствор глюкозы неизвестной концентрации и приступайте к анализу.

Установив прибор перед источником света и поворачивая осветительное зеркало, направить свет в прибор. Отвинтите гайки с обеих сторон поляриметрической трубки, снимите покровные стекла. Тщательно вымойте дистиллированной водой поляриметрическую трубку и высушите ее. Покровные стекла так же вымойте и вытрите насухо фильтровальной бумагой.

1. Подготовка поляриметра к работе.

Установив источник света к прибору надо привести поляриметр в нулевое положение. Для этого, вращая анализатор добейтесь одинаковой освещенности и окраски обеих половин поля зрения и определить при этом отсчет по шкале анализатора (нулевая установка).

Затем сбить положение анализатора и вновь добиться одинаковой освещенности.

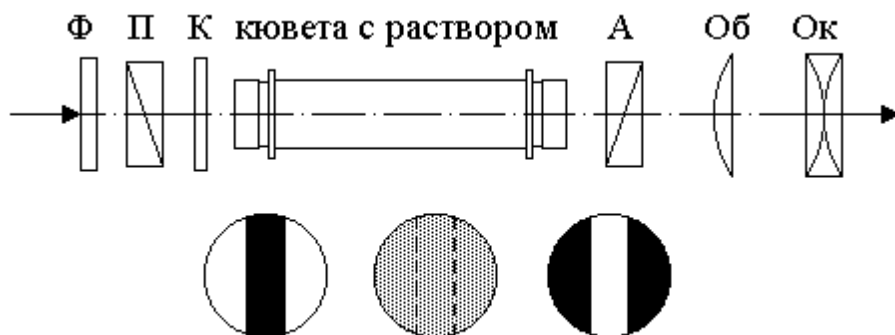


Рис. 11.1.

Таким образом сделать три раза и найти среднее значение нулевого отсчета:

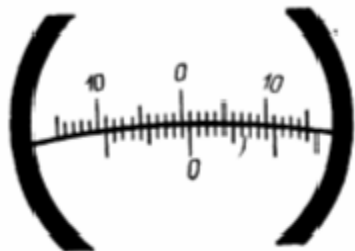
$$m_0 = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{3}$$

взять чистую кювету и заполнить ее до верхнего края исследуемым раствором. Затем продвижением сбоку, наложить защитное стекло, на торец керамической трубки и завинтить без особого давления на колпачок. Сильное давление при завинчивании колпачка может вызвать ошибку в измерении. В наполненной кювете не должно быть воздушных пузырей. Далее кювету вставить в трубку поляриметра и произвести заново установку окуляра на резкое изображение линий раздела. Произвести отсчет по шкале анализатора:

Шкала Нониуса

2. Определение положения анализатора

Положение анализатора определяется с точностью до $0,1^{\circ}$ с помощью шкалы и нониуса. Отсчет производится при наблюдении через шестикратную лупу.



3. Отсчет при помощи нониуса

Сначала нужно установить, на сколько полных градусов нулевой штрих нониуса (нижняя шкала) сдвинут относительно основной шкалы (верхняя шкала) вправо или влево. Затем отметить какой по счету штрих нониуса. Полученное число показывает десятые доли градуса, которые нужно прибавить к ранее найденному числу целых градусов.

Если точного совпадения штрихов шкалы не происходит, то определяются половинные величины десятых долей градуса ($0,05^{\circ}$).

Пример: нулевой штрих нониуса лежит вправо от нулевого штриха между 1° и 2° . Седьмой штрих нониуса совпадает со штрихом основной шкалы. Следовательно, отсчет равен $1,7^{\circ}$.

Снять три отсчета нониуса и определить среднее значение, учитывая знак поправки.

Пример: начальное положение $+0,3^{\circ}$ (вправо), а конечное положение $+3,3^{\circ}$ (вправо)

Следовательно, угол вращения составляет $=3,3^{\circ} - 0,3^{\circ} = 3^{\circ}$, а содержание глюкозы в растворе будет $3 \cdot 2 = 6\%$. Если начальное положение было бы $-0,3^{\circ}$ (влево), то угол вращения $3,3^{\circ} + 0,3^{\circ} = 3,6^{\circ}$ и содержание глюкозы в растворе $3,6 \cdot 2 = 7,2\%$

После каждого измерения керамическую трубку следует прочистить, проводя через нее фильтровальную бумагу, пропитанную спиртом или теплой водой.

Отчет о работе

1. Определить концентрацию раствора глюкозы по шкале Нониуса, используя формулу.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность поляриметрического анализа?

2. Какие вещества оптически активны?
3. По какой формуле можно определить концентрацию вещества?

Лабораторная работа

Тема 4.2.3 Физико-химические методы анализа

Наименование работы Определение массовой доли сахара в водном растворе на рефрактометре-сахариметре

Цель: Изучить устройство и принцип действия рефрактометра и поляриметра и определить массовую долю сахара в растворе

.Время: 4 часа

Приборы и реактивы: рефрактометр, стеклянные палочки, раствор сахарозы, вата, вода.

Ход работы.

Получить у преподавателя водный раствор сахарозы неизвестной концентрации. Откройте призмы насухо вытрите ватой их рабочие поверхности. Поместите между ними стеклянной палочкой или пипеткой 1-2 капли анализируемого раствора, вращением кольца компенсатора добейтесь четкой границы светотени в оптическом поле, приведите отсчетный барабан в нулевое положение и наблюдайте на шкале положение границы светотени. Если эта граница окажется между делениями шкалы, то поворотом отсчетного барабана доведите ее до ближайшего нижнего деления. Запишите результаты измерения, отсчитывая целые числа по шкале, а десятые доли по отсчетному барабану.

Отсчет показаний рефрактометра при каждом определении делают несколько раз. Поэтому, смещая границу светотени попеременно вверх или вниз по шкале, повторите отсчеты показателя преломления пять раз.

После этого снова промойте и вытрите рабочие поверхности призм, нанесите на них еще 1-2 капли анализируемого раствора, выполните вторую серию измерений. Вычислите среднее значение показателя преломления.

Поскольку у рефрактометра шкала условная, найдите содержание сахарозы в растворе по таблице, приложенной к прибору.

Проверьте у преподавателя правильность определения процентного определения сахара.

Выполнив определение на рефрактометре, промывают рабочие поверхности призм дистиллированной водой, насухо вытирают ватой, оставляя прослойку гигроскопической ваты между камерами, прибор закрывают чехлом.

Отчет о работе

- 1 Вычислите среднее значение показателя преломления.
2. Найдите содержание сахарозы в растворе по таблице, приложенной к прибору.

Контрольные вопросы

1. На каких явления основан метод рефрактометрии?
2. Содержание каких веществ можно определить на рефрактометре?
3. Какова зависимость угла преломления света от концентрации?

4. В чем преимущества рефрактометрии над химическими методами анализа

Лабораторная работа

Тема 4.2.3 Физико-химические методы анализа

Наименование работы Качественный анализ простейших аминокислот методом бумажной хроматографии.

Цель: Изучить метод бумажной хроматографии и научиться определять качественный состав аминокислот.

Время: 4 часа

Приборы и реактивы: шкаф сушильный, пипетки, стаканы, палочки, хроматографическая бумага, нингидрин (0,5%) в ацетоне, н-бутанол, ледяная уксусная кислота, растворы аминокислот в изопропиловом спирте (10%), подкисленном соляной кислотой.

Ход работы

1. Подготовка сосуда к хроматографии

В качестве камеры для хроматографии используют цилиндр на 50мл. В этот цилиндр переносят пипеткой бутаноловый растворитель. Достаточно перенести столько растворителя, чтобы на дне цилиндра, служащего хроматографической камерой образовался слой, высотой 7-10мм. Следует обратить внимание на то, чтобы при заполнении цилиндра растворителем не намочить его стенки.

2. Нанесение смеси аминокислот на бумагу

Проводят простым карандашом линии на расстоянии 2 см от одного из концов полоски хроматографической бумаги. Карандашом отмечают места нанесения смеси аминокислот. Диаметр пятна не должен превышать 5мм. Полоску после нанесения раствора сушат на воздухе или в сушильном шкафу $T=70-90^{\circ}\text{C}$ закрепив ее конец, удаленный от пятна, в штативе и прижав ее грузом.

3. Хроматография

Убедившись, что пятно высохло, опускают полоску в камеру для хроматографии. Место, где была нанесена смесь аминокислот, должно находиться в нижнем конце бумажной полоски и ни в коем случае не должна погружаться в растворитель, налитый на дно камеры. Цилиндр закрывают пробкой, предварительно закрепив полоску бумаги. Бутаноловый растворитель втирается в бумажную полоску и поднимается по ней вверх. Растворитель должен подниматься ровным горизонтальным фронтом. После того как он поднимется на 10-12 см, считая от нижнего конца полоски, разделение заканчивают, полоску вынимают за верхний конец и отмеривают карандашом границу (фронт) растворителя и сушат полоску под тягой на воздухе или в сушильном шкафу.

4. Проявление

На высушенную хроматограмму наносят при помощи пульверизатора 0,5% раствор нингидрида в ацетоне так, чтобы вся хроматограмма была равномерно без подтеков смочена раствором. После испарения ацетона хроматограмму помещают в сушильный шкаф при $T=70-90^{\circ}\text{C}$ на 15 мин. В процессе нагревания на

хроматограмме выступают пятна, соответствующие местам локализации аминокислот.

Нижнее пятно соответствует среднее верхнее – тирозину

Измеряют расстояние от места нанесения аминокислот до середины каждого из пятен и до фронта растворителя. Вычисляют коэффициент подвижности аминокислот (K_f). Для этого делят путь, пройденный аминокислотой от места нанесения, на путь, пройденный растворителем (также считая от места нанесения).

Отчет о работе

1. Нарисовать хроматограмму и сделать вывод о составе смеси.

Контрольные вопросы

1. Что такое коэффициент распределения?
2. В чем сущность распределительной хроматографии?
3. Какие операции проводят при выполнении л/р?

Лабораторная работа

Тема 4.2.3 Физико-химические методы анализа

Наименование работы Хроматография сахаров. Определение группового состава липидов методом ТСХ.

Цель: Научиться определять качественный состав смеси сахаров методом бумажной хроматографии. Научиться определять состав липидов методом ТСХ.

Время: 4 часа

Приборы и реактивы Хроматографическая бумага, чашки Петри, пипетки, дифениламин, растворитель, пластины «СИЛУФОЛ»

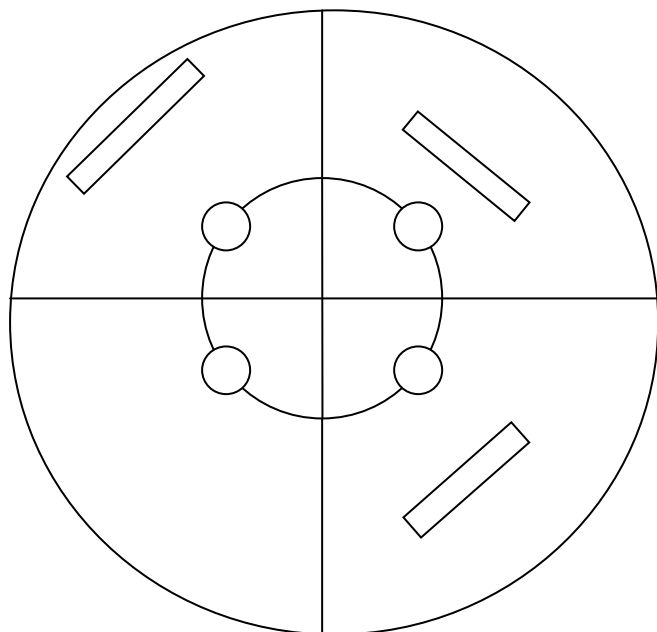
Ход работы

Опыт №1. : Хроматография сахаров. Разделение сахаров проводят одним из вариантов распределительной хроматографии на бумаге радиальным методом. Из хроматографической бумаги вырезают круг диаметром несколько больше диаметра чашки Петри. Круг делят на сектора 4-5 (см., рис). Вокруг центра проводят окружность радиусом 1-1,5 см. Эта окружность явится линией старта, на котором в каждом секторе наносят испытуемый раствор (свидетели - чистые растворы сахаров и их смесь).

Диаметр пятна составляет примерно 5 мм. Раствор наносят капилляром или специальной пипеткой 2-3 раза в одно и то же место, каждый раз подсушивая пятно на воздухе. В центре хроматограммы прокалывают отверстие, в которое вставляют фитилек (плотно скрученный жгутик из фильтровальной бумаги). Хроматограмму помещают в чашку Петри так, чтобы фитилек был погружен в растворитель (бутанол: уксусная кислота: вода 4:1:5). Сверху для уменьшения испарения растворителя, хроматограмму накрывают второй половиной чашки Петри. Растворитель по фитильку непрерывно поступает в центр хроматограммы и, двигаясь к краям увлекает за собой нанесенные вещества. Разгонка веществ до тех пор, пока растворитель не достигнет краев чашки Петри (примерно 1,5 ч). После этого хроматограмму высушивают в вытяжном шкафу при комнатной температуре,

а затем смачивают в растворе дифениламина и помещают на несколько минут в сушильный шкаф при $T=100^{\circ}\text{C}$.

Хроматограмму зарисовывают и отмечают зависимость скорости движения сахаров от их молекулярного веса.



Опыт №2. Определение группового состава липидов методом ТСХ.

В качестве пластин с тонким слоем силикагеля можно использовать готовые пластины «СИЛУФОЛ», а также приготовленные в лаборатории.

Пластинки «СИЛУФОЛ» окрашивают фосфорномолибденовой кислотой окуная их в 5% раствор этой кислоты в этаноле и сушат на воздухе.

Или берем стеклянную пластинку и наносим на нее тонкий слой адсорбента. Состав адсорбента: оксид алюминия; крахмал в соотношении 3:1.

В ступке смешиваем составные части и разводим дистиллированной водой до сметанного состояния. Эту смесь наносим на пластинку тонким слоем, высушиваем на воздухе 10 мин., а затем в сушильном шкафу 10 мин.

Проведение анализа.

Вещества для хроматографического анализа наносят на пластинку (каплю 2%-го раствора липидов в хлороформе) на линию старта, которая отстоит от края пластин на расстояние 5-7 мм и от боковых краев пластин 5 мм.

Разделение проводят в стеклянной камере, которая закрывается крышкой. Камеру заполняют системой растворителей до высоты 5 мм с тем, чтобы растворитель не касался стартовой линии. Пластинку с нанесенными образцами помещают в камеру, вертикально погружая в разделяющую смесь и оставляют в ней до тех пор, пока высота подъема фронта восходящего растворителя не достигнет отмеченной линии разделительного пути. Разделительный путь (расстояние от линии старта до фронта растворителя) равен для пластины «Силуфол» 90 мм.

Разделение системы проводят в системе гексан-диэтиловый эфир-уксусная кислота 80:20:1. После окончания хроматографического разделения пластинку вынимают из камеры и сушат в горизонтальном положении до полного испарения остатков растворителей.

Проявление фракций липидов проводят в камере с кристаллическим йодом.

Групповой состав липидов.

Группы липидов.	Значение		
	По лит-ре	Подсолнечное масло	Саломас
Полярные липиды	на старте		
Моноацилглицериды	0,2		
1,2-диацилглицериды	0,13-0,31		
1,3-диацилглицериды			
Жирные кислоты	0,39		
Триацилглицериды	0,6		
Эфиры стеаринов	0,94		

Отчет о работе

1. Зарисовать хромаграмму
2. Сделать вывод. Скорость движения сахаров от их молекулярного веса
3. Заполнить таблицу: «Групповой состав липидов»

Контрольные вопросы

1. В чем разница бумажной хроматографии и ТСХ
2. Какие растворители используют в качестве подвижной фазы в жидкостной хроматографии? Какие факторы следует учитывать при выборе подвижной фазы в ней?

Литература

1. Аналитическая химия: учеб. / Под ред. А.А. Ищенко. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Академия, 2007. – 320 с. – (Среднее профессиональное образование)
2. Барсукова, З.А. Аналитическая химия: учеб. для тех./ З.А. Барсукова - М.: Просвещение, 1990.-320 с.
3. Глинка, Н.А. Задачи и упражнения по общей химии / Н.А. Глинка. – Л.: Химия, 2008. – 264 с.
4. Методические указания к лабораторным работам по учебной дисциплине Химия / Сост. Н.А. Савелькина. – Брянск: ФГБОУ ВО Брянский ГАУ, 2015. – 99 с.
5. Саенко, О.Е. Аналитическая химия. / О.Е. Саенко. – 2-е изд., доп. и перераб. – Ростов-на/Д.: Феникс, 2011. – 287 с. – (Среднее профессиональное образование)
6. Цитович, И.Х. Курс аналитической химии: учеб. / И.Х. Цитович.- М.: Высш. шк., 1985. – 400 с.: ил.

Интернет ресурсы

- 1.Химия. Образовательный сайт для школьников и студентов [Электронный ресурс]: сайт // Режим доступа: <http://hemi.wallst.ru/> – Дата обращения: 14.04.2015. – Заглавие с экрана.
- 2.Алхимик [Электронный ресурс]: сайт // Режим доступа: <http://www.alhimik.ru/> – Дата обращения: 14.04.2015. – Заглавие с экрана.
- 3.Химия. Общероссийский проект «Школа цифрового века» [Электронный ресурс]: сайт // Режим доступа: <http://him.1september.ru/>. – Дата обращения: 14.04.2015. – Заглавие с экрана.
- 4.Химия и жизнь. Электронная версия журнала [Электронный ресурс]: сайт // Режим доступа: <http://www.hij.ru/>. – Дата обращения: 14.04.2015. – Заглавие с экрана.
- 5.Химия [Электронный ресурс] / College.ru: сайт // Режим доступа: <http://www.college.ru/chemistry/> – Дата обращения: 14.04.2015. – Заглавие с экрана.

Для заметок

Для заметок

Учебное издание

Химия

Раздел 4 Методы анализа пищевого сырья и продуктов
Учебное пособие

Савелькина Н.А.

Редактор Е.Н. Осипова

Подписано к печати 08.09.2015 г. Формат 60x84 1/16.
Бумага печатная. Усл. п. л. 5,11. Тираж 20 экз. Изд. № 3551.

Издательство Брянского государственного аграрного университета
243365 Брянская обл., Выгоничский район, с. Кокино, Брянский ГАУ
