

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации  
ФГБОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет»

**Л.П. Поддубных**

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

*Лабораторный практикум*

Красноярск 2014

ББК 24.5

П 44

*Рецензент*

*Г.С. Дежина, кандидат химических наук, доцент КрасГАУ*

П 44 **Поддубных, Л.П.**

Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: лаборатор. практикум /Л.П. Поддубных; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2014. – 131 с.

В издании системно изложены основные теоретические вопросы аналитической химии и физико-химических методов анализа, методики выполнения лабораторных работ и краткие теоретические сведения к ним. Содержатся правила выполнения и оформления лабораторных работ, рекомендации по обработке результатов анализа, требования по выполнению правил работы в аналитической лаборатории и технике безопасности.

Предназначено для студентов технологических специальностей Института пищевых производств. Может быть использовано студентами всех специальностей при изучении аналитической химии.

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Красноярского государственного аграрного университета

© Поддубных Л.П., 2014

© ФГБОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет», 2014

## ВВЕДЕНИЕ

***Аналитическая химия*** – это наука об определении химического состава веществ и отчасти их химического строения (Золотов Ю.А.).

По своим целям аналитическая химия делится на два раздела: качественный и количественный анализ. Цель качественного анализа – обнаружение элементов или ионов, входящих в состав вещества. Целью количественного анализа является определение масс или концентраций компонентов, составляющих вещество. Для решения этих задач аналитическая химия пользуется химическими реакциями и физическими свойствами веществ. Поэтому аналитическую химию можно определить как науку о химических, физико-химических и физических методах изучения состава вещества.

Данное издание не заменяет рекомендуемые обязательные учебники по курсу, а лишь является необходимым дополнением к этим учебникам. Изданные в последние годы учебники по аналитической химии хорошо отражают современное состояние науки, ее роль в обществе. Учебники содержат много разнообразных сведений, обусловленных, прежде всего, спецификой аналитической химии, находящейся на стыке многих наук, ее самобытностью как области научного знания, связях с другими науками и огромной практической значимостью в жизни общества. Аналитическая химия – это не просто наука, накапливающая и систематизирующая знания. Без эффективного использования результатов исследований в этой области невозможно функционирование ведущих отраслей промышленности и сельского хозяйства, систем охраны окружающей среды и здравоохранения, оборонного комплекса, космических исследований, невозможно развитие многих смежных научных областей.

*Лабораторный практикум* составлен в соответствии с программой курса «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа». В издании содержатся разделы, соответствующие рабочей программе, посвященные изучению химических методов анализа (качественного и количественного) и физико-химических методов анализа, на которых в основном базируется современная аналитическая химия. Для облегчения восприятия материала перед каждым разделом имеется краткая теоретическая часть, а перед каждой лабораторной работой теоретическое обоснование, содержащие необходимые сведения для осмысленного выполнения работы. Приложение содержит справочный материал, необходимый для работы.

Цель рекомендуемого лабораторного практикума – способствовать приобретению студентами основных навыков по технике химического эксперимента и исследовательской работе, стремлению студентов к самостоятельной деятельности, умению проводить наблюдения и делать логические выводы по результатам анализа, что будет необходимо в их практической деятельности.

Издание позволит сформировать у студентов понимание логической завершенности теоретического и практического циклов всего курса изучения аналитической химии.

## **Правила работы в аналитической лаборатории и техника безопасности**

**Для работы в лаборатории студент получает набор посуды:**

1. Пробирки для выполнения основных качественных реакций.
2. Несколько центрифужных пробирок. Следует заметить, что объем раствора с осадком не должен превышать трети пробирки.
3. Стаканы и конические колбы. Применяются для получения и хранения твердых анализируемых образцов и растворов, а также для проведения анализа.
4. Мерные колбы для приготовления растворов точной концентрации.
5. Фарфоровая чашка для выпаривания растворов.
6. Набор стеклянных палочек и шпателей.
7. Бюретки для титрования.

**В общем пользовании студентов находятся:**

1. Ящик с растворами реагентов.
2. Водяная баня для нагревания и упаривания растворов.
3. Электрическая плитка для выпаривания растворов досуха.
4. Центрифуга для отделения осадка от растворов.
5. Растворы и сухие препараты для общего пользования, которые находятся на столе у лаборанта.
6. Весы.
7. Сушильный шкаф.
8. Спиртовка.
9. Приборы для выполнения лабораторных работ по физико-химическим методам анализа.

**При работе в лаборатории студент должен соблюдать следующие правила:**

1. Содержать свое рабочее место в чистоте и порядке. Посуду мыть содовым раствором с помощью ерша, затем промывать водопроводной и дистиллированной водой.
2. Быть внимательным при выполнении аналитических операций. Во избежание ошибок пробирки и склянки с реактивами нужно снабжать этикетками, указывающими на их содержимое.
3. Отработанные растворы солей серебра и органические растворители собирать в специальные склянки.
4. Строго соблюдать правила техники безопасности при работе с концентрированными растворами кислот и щелочей. При попада-

нии на кожу кислоты или щелочи пораженное место обмывают под краном большим количеством воды. Остатки кислот, если необходимо, нейтрализуют раствором соды, а остатки щелочи – раствором уксусной кислоты.

5. Все реакции, сопровождающиеся выделением дыма или газов, проводить под тягой.

6. Нюхать вещества осторожно, не наклоняясь над сосудом, а легким движением ладони направлять струю воздуха от сосуда к себе.

7. Запрещается оставлять без присмотра работающие установки с включенными электроприборами.

8. Не допускается использование приборов с открытой спиралью.

9. Особую осторожность соблюдать при работе с центрифугой. Центрифугирование проводят в центрифужной пробирке, помещая ее в специальное гнездо. Для противовеса в другое гнездо помещают такую же пробирку с водой. Центрифугирование проводят в течение 1–2 минут обязательно при закрытой крышке (крышку нельзя снимать до полной остановки гнезд).

10. Запрещается проводить в лаборатории работы, не связанные с выполнением порученных заданий.

11. Запрещается хранить и принимать пищу в помещении химической лаборатории.

12. При работе в химической лаборатории следует пользоваться халатами.

## **Общие требования к выполнению лабораторных работ и ведению лабораторного журнала**

Для получения допуска к выполнению лабораторной работы необходимо изучить ее содержание. Следует ознакомиться с относящимся к работе оборудованием, изучить материал, изложенный в методических указаниях, и получить разрешение преподавателя. По окончании работы необходимо убрать рабочее место, сдать лаборанту в чистоте и сохранности приборы и посуду.

Основным отчетным документом студента является лабораторный журнал, в который записываются все результаты работы студента в лаборатории.

При изучении характерных реакций того или иного иона рекомендуется единая запись по схеме

Изучаемый ион	Реагент	Условия обнаружения	Наблюдения	Уравнение реакции
2	3	4	5	6

В графе «Условия выполнения» указывают способ выполнения реакции, условия (рН, температура) и мешающие ионы. Все графы в таблице, кроме «Наблюдения» нужно заполнять дома заранее. Обязательно указывают дату выполнения работы и название.

При выполнении контрольных работ результаты обнаружения ионов представляются в журнале в виде таблицы

Обнаруживаемый ион	Реагент	Условия обнаружения	Наблюдения	Уравнение реакции	Заключение
2	3	4	5	6	7

При выполнении отчета по количественному анализу необходимо указать дату, название и цель работы, применяемое оборудование и реактивы, изложить теоретические основы методов, применяемых в работе, кратко описать ход работы и наблюдения, представить таблицы полученных результатов, построить графики, провести все необходимые расчеты и сделать письменные выводы.

# 1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

**Качественный анализ** заключается в обнаружении отдельных элементов или ионов, входящих в состав анализируемого вещества, с помощью аналитических реакций.

**Аналитическими** являются только те реакции, которые сопровождаются внешним эффектом. Это может быть:

- выделение газа;
- изменение окраски раствора;
- выпадение осадка;
- растворение осадка;
- образование кристаллов характерной формы.

Реакции в растворах – преимущественно реакции между ионами, поэтому аналитические реакции позволяют обнаружить не вещество, а ионы.

## **Требования, предъявляемые к аналитическим реакциям:**

1. **Среда раствора:** например,  $\text{AgCl}$  растворяется в  $\text{NH}_3$ , поэтому он может быть получен преимущественно в кислой среде.

2. **Температура:** например,  $\text{NH}_4^+$ , обнаруживают действием щелочи на исследуемый раствор при нагревании.

3. **Концентрация:** различают реакции:

- а) высокочувствительные;
- б) малочувствительные.

Для оценки чувствительности используется 2 количественные характеристики:

1. **Предел обнаружения (открываемый минимум)** – наименьшее количество иона, которое теоретически удастся обнаружить с помощью данной реакции.

2. **Минимальная определяемая концентрация (предельное разбавление)**, показывающая, при какой концентрации раствора (разбавлении) реакция еще дает положительный результат.

## **Аналитические реакции бывают:**

1. **Селективные (избирательные)** – реакции, которые дают сходные эффекты лишь с ограниченным числом ионов.

Например,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и др. образуют с  $\text{I}^-$  осадки. Чем меньше таких ионов, тем выше избирательность.

2. **Специфические реакции** позволяют обнаружить ион в присутствии других ионов.

Примером реакции с участием специфического реагента являет-



ся выделение газообразного  $\text{NH}_3$  при действии сильных оснований (KOH или NaOH) на вещество, содержащее ион  $\text{NH}_4^+$ . Ни один катион не мешает обнаружению иона  $\text{NH}_4^+$ , потому что только он реагирует со щелочами с выделением  $\text{NH}_3$ .

**Существует два вида качественного анализа:**

1. Дробный анализ – ионы открываются специфическими реакциями в отдельных порциях исследуемого раствора и в произвольной последовательности. Применение этого метода ограничено, поскольку специфических реакций мало.

2. Систематический анализ – ионы выделяют в осадок группами при помощи групповых реагентов, а затем открывают ионы в каждой группе в определенной последовательности, используя специфические реакции.

Реагенты, позволяющие выделить из сложной смеси группу ионов, называются *групповыми*.

**Требования, предъявляемые к групповым реагентам:**

1. Реагент должен осаждать ионы практически количественно (до  $10^{-6}\text{M}$ ).

2. Полученный осадок должен легко растворяться в кислотах, чтобы можно было провести дальнейший анализ.

3. Избыток реагента не должен мешать определению тех ионов, которые остались в растворе.

Таким образом, при систематическом методе анализа наряду с реакциями открытия отдельных ионов приходится прибегать также к реакциям отделения их друг от друга.

При использовании систематического метода анализа катионы и анионы делят на группы.

В курсе практикума по аналитической химии студентам предлагается рациональный метод определения, включающий элементы как систематической, так и дробной схем анализа.

Освоение качественного анализа проходит по этапам:

1. Изучение аналитических реакций катионов и анализ их смеси.

2. Изучение аналитических реакций анионов и анализ их смеси.

3. Выполнение контрольной задачи: анализ сухих солей.

## **1.1. Анализ катионов**

Существует несколько схем классификации катионов по аналитическим группам. Одной из самых удачных и распространенных яв-

ляется классификация, основанная на свойствах сульфидов. Согласно этой классификации все катионы делят на 5 аналитических групп (табл. 1).

Таблица 1

### Сероводородная (сульфидная) классификация катионов

Сульфиды, растворимые в воде		Сульфиды, не растворимые в воде		
Карбонаты, растворимые в воде	Карбонаты, Не растворимые в воде	Сульфиды, растворимые в разбавленных кислотах	Сульфиды, не растворимые в разбавленных кислотах	
I	II	III	IV	V
$K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$ и др.  Группового реагента нет	$Ba^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ и др.  Групповой реагент $(NH_4)_2CO_3$	$Al^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Zn^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Fe^{3+}$ и др. Групповой реагент $(NH_4)_2S$	$Cu^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Hg^{2+}$ и др.  Групповой реагент $H_2S$ в присутствии $HCl$	$Ag^+$ , $Hg_2^{2+}$ и др.  Групповой реагент $HCl$

### Лабораторная работа №1. Качественные реакции катионов I и II аналитических групп

#### Качественные реакции катионов I группы

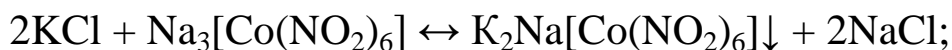
К катионам I группы относят ионы щелочных металлов ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ ) и  $NH_4^+$ . Атомы щелочных металлов имеют законченные 2- или 8-электронные оболочки, подобные оболочкам инертных газов. На внешнем электронном уровне атомов щелочных металлов находится 1 электрон, поэтому в сложных соединениях они проявляют только одну степень окисления +1. Для них характерны соединения с ионной связью, поэтому I группа не имеет группового реагента. Ионы щелочных металлов имеют законченные 2- или 8-электронные обо-

лочки, подобные оболочкам инертных газов. В водных растворах ионы щелочных металлов бесцветны, поскольку они не поглощают кванты света в видимой области спектра. Другое дело атомы щелочных металлов, образующиеся из ионов при нагревании в пламени горелки. Для перехода из основного в возбужденное состояние атомам щелочных металлов необходима сравнительно небольшая энергия. Примерно через  $10^{-8}$  с происходит переход в основное состояние (электрон возвращается на нижний энергетический уровень). За счет выделения избыточной энергии в видимой области спектра пламя становится карминово-красным ( $\text{Li}^+$ ), желтым ( $\text{Na}^+$ ) или фиолетово-розовым ( $\text{K}^+$ ).

Из-за удобства анализа к первой группе относят  $\text{Mg}^{2+}$ , несколько отличающийся от них по своим свойствам, поскольку Mg – элемент II группы периодической системы.

### *Реакции катиона $\text{K}^+$*

1. Гексанитрокобальтат(III) натрия  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  образует с ионом  $\text{K}^+$  желтый кристаллический осадок  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  – гексанитрокобальтат(III) калия-натрия, растворимый в HCl и нерастворимый в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Мешает ион  $\text{NH}_4^+$ , образующий осадок с аналогичными свойствами.

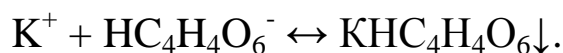
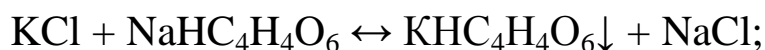


Реакцию нельзя проводить в щелочной и сильноокислой средах, так как реагент в этих средах разрушается.

*Выполнение:* в пробирку внесите 5 капель раствора KCl и 5 капель раствора реагента. Убедитесь, что выпавший осадок кристаллический – быстро оседает на дно пробирки.

*Условия обнаружения иона  $\text{K}^+$ :* нейтральная или слабокислая (pH 4-5) среда (уксуснокислый раствор), комнатная температура, отсутствие иона  $\text{NH}_4^+$ .

2. Гидротартрат натрия  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  образует с ионом  $\text{K}^+$  белый мелкокристаллический осадок  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  – гидротартрат калия, растворимый в HCl, KOH, в воде при нагревании и нерастворимый в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Мешает ион  $\text{NH}_4^+$ , образующий белый осадок с аналогичными свойствами.



*Выполнение:* в пробирку внесите 5 капель раствора KCl и 5 капель раствора реагента. Для ускорения реакции можно охладить пробирку под краном в струе холодной воды и потереть стенки пробирки палочкой с тупым концом. Убедитесь, что выпавший осадок кристаллический – быстро оседает на дно пробирки.

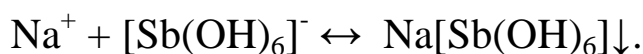
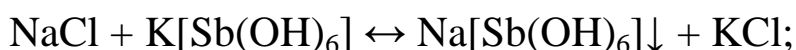
*Условия обнаружения иона  $\text{K}^+$ :* нейтральная или слабокислая (pH 4-5) среда, комнатная температура (или небольшое охлаждение), отсутствие иона  $\text{NH}_4^+$ .

### 3. Реакция окрашивания пламени.

*Выполнение:* чистую нихромовую проволоку предварительно прокалите, смочите раствором KCl и внесите в пламя горелки (не забудьте, горячая зона пламени находится в верхнем конусе). Пламя окрасится в фиолетовый цвет.

## *Реакции катиона $\text{Na}^+$*

1. Гексагидроксостибиат(V) калия  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  образует с ионами  $\text{Na}^+$  белый кристаллический осадок  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  – гексагидроксостиби-ат(V) натрия, растворимый в щелочах и горячей воде. Мешает ион  $\text{NH}_4^+$ .



Реакцию нельзя проводить в щелочной и сильноокислой средах. В кислотах реагент разрушается с образованием белого аморфного осадка метасурьмяной кислоты  $\text{HSbO}_3$ , а щелочи растворяют осадок  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ .

*Выполнение:* в пробирку внесите 5 капель раствора NaCl и 5 капель раствора реагента. Для ускорения реакции охладите пробирку под краном в струе холодной воды и потрите стенки пробирки палочкой с тупым концом.

*Условия обнаружения иона  $\text{Na}^+$ :* нейтральная или слабощелочная среда, небольшое охлаждение, отсутствие иона  $\text{NH}_4^+$ , достаточно

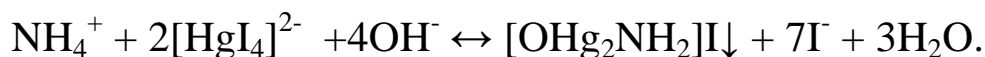
концентрированный раствор (если раствор окажется разбавленным, его надо упарить).

2. Реакция окрашивания пламени.

*Выполнение:* чистую нихромовую проволоку предварительно прокалите, смочите раствором NaCl и внесите в пламя горелки. Появится интенсивная, долго не исчезающая желтая окраска.

### *Реакции катиона $\text{NH}_4^+$*

1. Реактив Несслера ( $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ ) образует с  $\text{NH}_4^+$  красно-бурый осадок (если  $\text{NH}_4^+$  мало, осадок желтый).

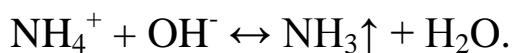


При очень малых количествах  $\text{NH}_4^+$  осадок не образуется, но раствор окрашивается в желто-бурый или желто-оранжевый цвет. Реакция очень чувствительна и показывает присутствие даже случайных примесей  $\text{NH}_4^+$ , поэтому ее используют для проверки полноты удаления катиона  $\text{NH}_4^+$ , мешающего обнаружению других ионов.

*Выполнение:* в пробирку внесите 2–3 капли раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 3–4 капли реагента. Выпадет красно-бурый осадок.

*Условия обнаружения иона  $\text{NH}_4^+$ :* избыток реагента.

2. Гидроксиды щелочных металлов NaOH и KOH выделяют из солей  $\text{NH}_4^+$  газообразный  $\text{NH}_3$ .



Помните! Не мешает ни один катион – это специфическая реакция на ион  $\text{NH}_4^+$ .

*Выполнение:* в пробирку внесите 2–3 капли раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 3–4 капли щелочи и поставьте пробирку на водяную баню. Выделяющийся аммиак легко обнаружить по запаху или посинению влажной индикаторной бумаги, если подержать ее в парах у отверстия нагреваемой пробирки, не касаясь ее стенок.

*Условия обнаружения иона  $\text{NH}_4^+$ :* нагревание.

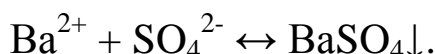
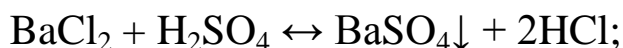
## Качественные реакции катионов II группы

Во II группу входят катионы металлов II группы периодической системы элементов ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и др.). Атомы щелочно-земельных элементов имеют законченные 8-электронные оболочки типа инертного газа и по 2 электрона на внешнем уровне, поэтому для них характерна только одна степень окисления (+2). Как и катионы I группы, катионы II группы не способны образовывать донорно-акцепторные связи. Водные растворы солей катионов II группы бесцветны, поскольку невозможны электронные переходы на более высокие энергетические уровни при поглощении квантов света в видимой части спектра. В атомах элементов II группы, полученных при высокой температуре (в пламени горелки), переход электронов на более высокий энергетический уровень возможен. При возвращении электронов на основной уровень испускается квант света и пламя окрашивается.

В присутствии легколетучих соединений бария окраска пламени зеленая, в присутствии кальция – кирпично-красная. Катионы II группы, как и катионы I группы, образуют соединения с ионной связью, но в отличие от катионов I группы с двух- и трехзарядными анионами ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) они образуют малорастворимые в воде сульфаты, карбонаты, оксалаты, фосфаты. Это позволяет разделить катионы I и II групп.

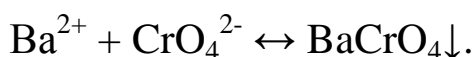
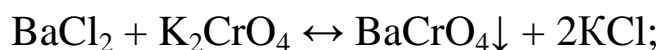
### *Реакции катиона $\text{Ba}^{2+}$*

1. Серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и ее растворимые соли образуют с ионом  $\text{Ba}^{2+}$  белый мелкокристаллический осадок  $\text{BaSO}_4$  – сульфат бария, не растворимый в кислотах.



*Выполнение:* в пробирку внесите 3–4 капли раствора  $\text{BaCl}_2$  и равный объем серной кислоты. Выпадет белый кристаллический осадок.

2. Дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и хромат калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  образуют с ионом  $\text{Ba}^{2+}$  желтый осадок  $\text{BaCrO}_4$  – хромат бария, растворимый в  $\text{HCl}$  и не растворимый в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .



В растворе реагента существуют и ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , и ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  в результате подвижного равновесия

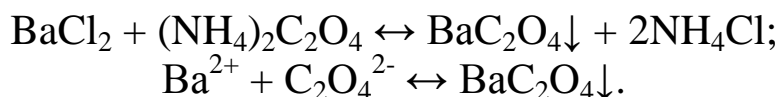


В кислой среде преобладают ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , в нейтральной и щелочной –  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Растворимость  $\text{BaCrO}_4$  в воде значительно ниже растворимости  $\text{Ba}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , поэтому он и выпадает в осадок.

*Выполнение:* в пробирку внесите 2 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ , 4 капли раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 3 капли раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Выпадет желтый осадок.

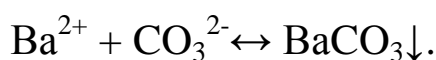
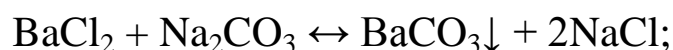
*Условия обнаружения иона  $\text{Ba}^{2+}$ :* реакцию следует проводить при pH 4–5, так как в более кислой среде ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  мало и осадок не выпадает. Для поддержания необходимой кислотности прибавляют  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , чтобы ионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  связывали выделяющиеся ионы  $\text{H}^+$  в слабую  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . В результате образуется буферная смесь  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ , поддерживающая постоянный pH 4,75.

3. Оксалат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  образует с ионами  $\text{Ba}^{2+}$  белый кристаллический осадок  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  – оксалат бария, растворимый в  $\text{HCl}$  и при нагревании в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .



*Выполнение:* в пробирку внесите 2–3 капли раствора  $\text{BaCl}_2$  и равный объем  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Выпадет белый кристаллический осадок.

4. Карбонаты калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  образуют с ионами  $\text{Ba}^{2+}$  белый кристаллический осадок  $\text{BaCO}_3$  – карбонат бария, растворимый в  $\text{HCl}$  и в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .



*Выполнение:* в пробирку внесите 2–3 капли раствора  $\text{BaCl}_2$  и равный объем  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Выпадет белый кристаллический осадок.

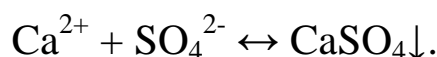
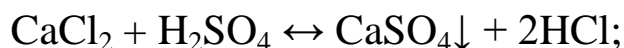
*Условия обнаружения иона  $Ba^{2+}$* : аналогичный осадок образует и ион  $Ca^{2+}$ , поэтому  $Ba^{2+}$  можно обнаружить только после удаления иона  $Ca^{2+}$ .

5. Реакция окрашивания пламени.

*Выполнение*: чистую нихромовую проволочку предварительно прокалите, смочите раствором  $BaCl_2$  и внесите в пламя горелки. Пламя окрасится в желто-зеленый цвет.

### ***Реакции катиона $Ca^{2+}$***

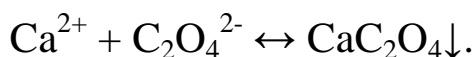
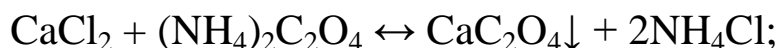
1. Серная кислота  $H_2SO_4$  образует с ионом  $Ca^{2+}$  осадок – игольчатые кристаллы  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (гипс). Мешает ион  $Ba^{2+}$ . Осадок нерастворим в кислотах, но растворим в избытке  $(NH_4)_2SO_4$ . Это свойство используется для отделения ионов  $Ca^{2+}$  от  $Ba^{2+}$ .



*Выполнение*: в пробирку внесите 3–4 капли раствора  $CaCl_2$  и равный объем серной кислоты. Образуются кристаллы характерной формы.

*Условия обнаружения иона  $Ca^{2+}$* : протекание реакции зависит от концентрации ионов  $Ca^{2+}$  в растворе: при малых концентрациях  $Ca^{2+}$  осадок  $CaSO_4$  может не образоваться, при больших – осадок растворяется. Если осадок сразу не выпадает, содержимое пробирки нагрейте. Форма кристаллов зависит от концентрации ионов  $Ca^{2+}$  в растворе, т. е. от скорости кристаллизации.

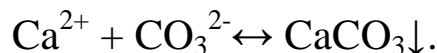
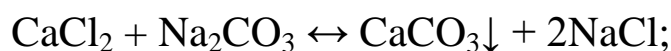
2. Оксалат аммония  $(NH_4)_2C_2O_4$  образует с ионами  $Ca^{2+}$  белый кристаллический осадок  $CaC_2O_4$  – оксалат кальция, растворимый в  $HCl$  и нерастворимый в  $CH_3COOH$ .



*Выполнение*: в пробирку внесите 2–3 капли раствора  $CaCl_2$  и равный объем  $(NH_4)_2C_2O_4$ . Выпадет белый кристаллический осадок.



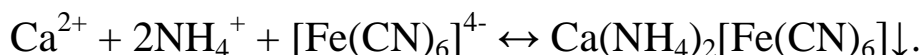
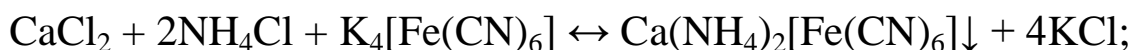
3. Карбонаты калия  $K_2CO_3$ , натрия  $Na_2CO_3$  и аммония  $(NH_4)_2CO_3$  образуют с ионами  $Ca^{2+}$  белый кристаллический осадок  $CaCO_3$  – карбонат кальция, растворимый в  $HCl$  и в  $CH_3COOH$ .



*Выполнение:* в пробирку внесите 2–3 капли раствора  $CaCl_2$  и равный объем  $Na_2CO_3$ . Выпадет белый кристаллический осадок.

*Условия обнаружения иона  $Ca^{2+}$ :* аналогичный осадок образует и ион  $Ba^{2+}$ , поэтому  $Ca^{2+}$  можно обнаружить только после удаления иона  $Ba^{2+}$ .

4. Гексацианоферрат(II) калия  $K_4[Fe(CN)_6]$  в присутствии аммиачного буферного раствора образует с ионами  $Ca^{2+}$  белый кристаллический осадок комплексной соли, растворимый в  $HCl$  и в  $CH_3COOH$ .



*Выполнение:* в пробирку внесите 2–3 капли раствора  $CaCl_2$ , добавьте 2–3 капли  $NH_4OH$  и  $NH_4Cl$ , полученную смесь нагрейте на водяной бане и добавьте 5–6 капель насыщенного раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Выпадет белый осадок.

*Условия обнаружения иона  $Ca^{2+}$ :* нагревание, аммиачный буферный раствор.

5. Реакция окрашивания пламени.

*Выполнение:* чистую нихромовую проволочку предварительно прокалите, смочите раствором  $CaCl_2$  и внесите в пламя горелки. Пламя окрасится в кирпично-красный цвет.

## 1.2. Анализ смеси катионов I и II аналитических групп

Анализируемый раствор может содержать ионы  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ba^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ .

### *Проба на присутствие в растворе катионов II группы*

Катионы II группы образуют малорастворимые карбонаты, сульфаты и фосфаты.

*Выполнение:* в пробирку внесите 2–3 капли раствора и равный объем  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Выпадение белого кристаллического осадка укажет на присутствие катионов II группы, которые мешают обнаружению катионов I группы, поэтому их надо удалить.

### ***Удаление катионов II группы***

Для отделения катионов II группы от катионов I группы удобно и просто осадить их в виде карбонатов, поскольку различие в их растворимости в воде минимально в отличие от сульфатов и фосфатов. Это позволяет осадить их одновременно. Кроме того, карбонаты легко растворяются в кислотах – даже такой слабой, как  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , что удобно для дальнейшего анализа. Карбонаты  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  растворимы в воде, а карбонаты катионов II группы в воде не растворяются. Поэтому, если к смеси катионов I и II групп прибавить  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и аммиачный буферный раствор ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  1:1), выпадет осадок карбонатов II группы ( $\text{CaCO}_3$  и  $\text{BaCO}_3$ ), а катионы I группы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) останутся в растворе. Количественно карбонаты II группы осаждаются при pH 9.

*Выполнение:* в пробирку внесите несколько капель исследуемого раствора, добавьте по 1 капле  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  (pH должен быть  $\approx 9$ ) и 7–10 капель  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Хорошо перемешайте содержимое пробирки и нагрейте ее 2–3 минуты на водяной бане. Осадок отцентрифугируйте и, не отделяя его от раствора, проверьте полноту осаждения ионов II группы прибавлением 1 капли осадителя. Если центрифугат остался прозрачным, значит осаждение ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  проведено полностью. Помутнение центрифугата означает, что полнота осаждения не была достигнута. В таком случае надо добавить еще 5–7 капель осадителя, снова отцентрифугировать осадок и вновь проделать пробу на полноту осаждения. Добившись полного осаждения  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , осадок отделите, а центрифугат, содержащий катионы I группы, используйте для обнаружения  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , предварительно удалив ион  $\text{NH}_4^+$  (если он будет обнаружен).

### ***Обнаружение катионов $\text{NH}_4^+$***

*Выполнение:* к 3–4 каплям анализируемого раствора добавьте 5–7 капель реактива Несслера. В присутствии катионов аммония образуется осадок красно-бурого цвета. Выпадение осадка белого цвета

может указывать на присутствие катионов II группы (в осадке их гидроксиды) или других ионов. Если катионы аммония обнаружены, их нужно удалить.

### ***Удаление катионов $\text{NH}_4^+$***

Удаление катионов аммония основано на разложении солей аммония при нагревании



*Выполнение:* фарфоровую чашку с раствором, из которого удалены ионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , поставьте на электроплитку. Раствор выпарьте досуха, а затем прокалите сухой остаток до полного прекращения выделения белого дыма. Охладите фарфоровую чашку и сделайте пробу на полноту удаления  $\text{NH}_4^+$ . Для этого возьмите стеклянной палочкой из чашки крупинку сухого остатка, растворите ее в 3–5 каплях дистиллированной воды и прибавьте к полученному раствору 3–5 капель реактива Несслера. Если проба окажется прозрачной и бесцветной, удаление иона аммония произведено полностью. Если проба помутнеет и примет желтую окраску, прокаливание продолжают.

После полного удаления катиона  $\text{NH}_4^+$  сухой остаток растворите в дистиллированной воде и разделите на две части: одну используют для обнаружения катиона  $\text{K}^+$ , другую – для обнаружения  $\text{Na}^+$ .

### ***Обнаружение катионов $\text{K}^+$***

Если в растворе обнаружены катионы II группы или  $\text{NH}_4^+$ , их удаляют (см. выше), так как они мешают определению  $\text{K}^+$ . В качестве осадителя катионов II группы используют  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Если катионы II группы или  $\text{NH}_4^+$  не обнаружены,  $\text{K}^+$  выявляют непосредственно из анализируемого раствора.

*Выполнение:* к 2–3 каплям анализируемого раствора добавьте 3–4 капли раствора  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  и (в случае кислой среды) 2–3 капли раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Если осадок сразу не выпадет, раствор оставляют на некоторое время. Желтый осадок указывает на присутствие в растворе катионов  $\text{K}^+$ .

## **Обнаружение катионов $\text{Na}^+$**

Если в растворе обнаружены катионы II группы или  $\text{NH}_4^+$ , их удаляют (см. выше), так как они мешают определению  $\text{Na}^+$ . В качестве осадителя катионов II группы используют  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  или  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Если катионы II группы или  $\text{NH}_4^+$  не обнаружены,  $\text{Na}^+$  выявляют непосредственно из анализируемого раствора.

*Выполнение:* к 2–3 каплям анализируемого раствора добавьте 3–4 капли раствора  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  (избыток). Обнаружение катионов  $\text{Na}^+$  надо проводить в нейтральной или слабощелочной среде. Поэтому если среда раствора кислая, надо предварительно добавить КОН до слабощелочной среды. Реакцию проводите при охлаждении и одновременном потирании стеклянной палочкой стенок пробирки. Белый кристаллический осадок свидетельствует о присутствии ионов  $\text{Na}^+$ .

*Если в анализируемом растворе были обнаружены катионы II группы, приступают к выявлению катионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ .*

## **Обнаружение катионов $\text{Ba}^{2+}$**

Для обнаружения  $\text{Ba}^{2+}$  пользуются реагентом  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Реакцию можно проводить в нейтральной или уксусно-кислой среде.

*Выполнение:* к 2–3 каплям анализируемого раствора (если среда кислая, добавьте сухой соли  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) прибавьте 3–4 капли раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Появление желтого кристаллического раствора свидетельствует о присутствии в растворе ионов  $\text{Ba}^{2+}$ .

Если в растворе обнаружены ионы  $\text{Ba}^{2+}$ , то их надо удалить, так как они мешают обнаружению  $\text{Ca}^{2+}$ . Если катионы  $\text{Ba}^{2+}$  отсутствуют, то катион  $\text{Ca}^{2+}$  нужно выявлять в отдельной порции анализируемого раствора.

## **Удаление катионов $\text{Ba}^{2+}$**

*Выполнение:* налейте в пробирку 5–7 капель раствора, нагрейте на водяной бане почти до кипения и прилейте по каплям при помешивании избыток раствора сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Содержимое пробирки нагревайте на водяной бане 10–15 минут для получения крупнокристаллического осадка  $\text{BaSO}_4$ . Катионы  $\text{Ca}^{2+}$  при этом остаются в растворе, так как образующийся  $\text{CaSO}_4$  растворяется в из-

бытке  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Осадок отцентрифугируйте. Центрифугат проверьте на полноту осаждения  $\text{Ba}^{2+}$ , добавив к нему осадитель  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

После того, как проба покажет, что  $\text{Ba}^{2+}$  осажден полностью, прозрачный центрифугат слейте в чистую пробирку, проверьте среду раствора (если среда кислая, добавьте сухой соли  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ). Содержимое пробирки разделите на 2 части и приступайте к выявлению катионов  $\text{Ca}^{2+}$ .

### Обнаружение катионов $\text{Ca}^{2+}$

*Выполнение:* к первой части центрифугата добавьте по 3–4 капли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  до слабощелочной среды, а затем 5–6 капель  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Содержимое пробирки нагрейте. Появление белого кристаллического осадка укажет на присутствие в растворе ионов  $\text{Ca}^{2+}$ .

Ко второй части центрифугата добавьте 3–4 капли  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Белый кристаллический осадок подтвердит присутствие в растворе ионов  $\text{Ca}^{2+}$ .

### 1.3. Анализ анионов

Общепринятой классификации анионов не существует. Наиболее часто используется классификация, основанная на их отношении к двум реагентам – хлориду бария  $\text{BaCl}_2$  и нитрату серебра  $\text{AgNO}_3$ . В этом случае анионы можно разделить на три аналитические группы.

Таблица 2

Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Наблюдение
I	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$	$\text{BaCl}_2$ (нейтральная или слабощелочная среда)	Осадок
II	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{BrO}_3^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{S}^{2-}$	$\text{AgNO}_3$ (азотнокислый раствор)	Осадок
III	$\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$	нет	нет осадка с $\text{BaCl}_2$ и $\text{AgNO}_3$

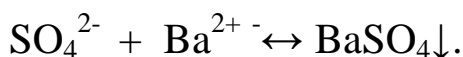
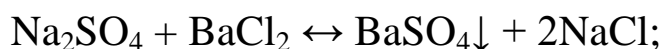
## Лабораторная работа №2. Качественные реакции анионов

### Качественные реакции анионов I группы

$\text{BaCl}_2$  с анионами I группы образует малорастворимые соединения –  $\text{BaSO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ . Первые три из них легко растворяются в  $\text{HCl}$  и даже в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , поскольку образуются более слабые кислоты, чем  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а  $\text{BaSO}_4$  не растворяется даже в  $\text{HCl}$ , поэтому реакцию нужно проводить только в нейтральной или слабощелочной среде.

#### Реакции сульфат-иона ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

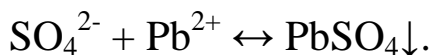
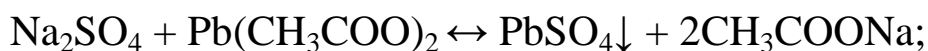
1. Хлорид бария  $\text{BaCl}_2$  с ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  образует белый кристаллический осадок  $\text{BaSO}_4$  – сульфат бария, практически не растворимый в кислотах.



*Выполнение:* в пробирку внесите 3–4 капли раствора сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и равный объем  $\text{BaCl}_2$ . Выпадет белый кристаллический осадок. Проверьте растворимость осадка в  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

*Условия обнаружения иона  $\text{SO}_4^{2-}$ :* нейтральная или слабощелочная среда.

2. Ацетат свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и другие соли свинца осаждают ион  $\text{SO}_4^{2-}$  в виде белого осадка  $\text{PbSO}_4$  – сульфата свинца, нерастворимого в разбавленных минеральных кислотах, но растворимого в щелочах.

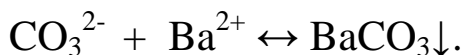
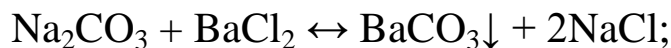


*Выполнение:* в пробирку внесите 3–4 капли раствора сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и равный объем  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Выпадет белый кристаллический осадок.

*Условия обнаружения иона  $\text{SO}_4^{2-}$ :* нейтральная или слабокислая среда.

### ***Реакции карбонат-иона ( $\text{CO}_3^{2-}$ )***

1. Хлорид бария  $\text{BaCl}_2$  с ионами  $\text{CO}_3^{2-}$  образует белый кристаллический осадок  $\text{BaCO}_3$  – карбонат бария, растворимый в кислотах.



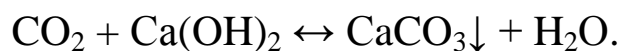
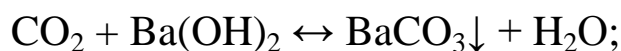
*Выполнение:* в пробирку внесите 3–4 капли раствора карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и равный объем  $\text{BaCl}_2$ . Выпадет белый кристаллический осадок. Проверьте растворимость осадка в  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

*Условия обнаружения иона  $\text{CO}_3^{2-}$ :* нейтральная или слабощелочная среда.

2. Кислоты ( $\text{HCl}$  и др.) взаимодействуют с ионами  $\text{CO}_3^{2-}$  с выделением  $\text{CO}_2$  – углекислого газа. Выделение  $\text{CO}_2$  легко обнаружить визуально и по помутнению капли  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

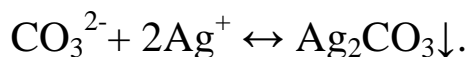
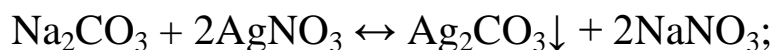


*Выполнение:* в пробирку внесите 3–4 капли раствора карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и равный объем  $\text{HCl}$ . Наблюдайте выделение газа. Добавьте несколько капель  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , раствор помутнеет вследствие образования  $\text{BaCO}_3$  или  $\text{CaCO}_3$ .



*Условия обнаружения иона  $\text{CO}_3^{2-}$ :* нагревание пробирки на водяной бане.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  добавляйте в избытке.

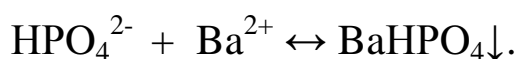
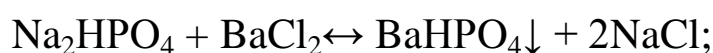
3. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  образует с ионом  $\text{CO}_3^{2-}$  белый осадок  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  – карбонат серебра, растворимый в  $\text{HNO}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .



*Выполнение:* в пробирку внесите 3–5 капель  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и равный объем  $\text{AgNO}_3$ . Наблюдайте выпадение желтого осадка. Исследуйте растворимость осадка в  $\text{HNO}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

### *Реакции фосфат-иона ( $\text{PO}_4^{3-}$ )*

1. Хлорид бария  $\text{BaCl}_2$  с ионами  $\text{HPO}_4^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  образует белые кристаллические осадки  $\text{BaHPO}_4$  – гидрофосфат бария и  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  – фосфат бария, растворимые в сильных кислотах (кроме серной), а также в уксусной.



В присутствии щелочей или аммиака, переводящих ион  $\text{HPO}_4^{2-}$  в  $\text{PO}_4^{3-}$  получается средняя соль  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ .



*Выполнение:* в пробирку внесите 3–4 капли раствора гидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и равный объем  $\text{BaCl}_2$ . Выпадет белый кристаллический осадок.

*Условия обнаружения иона  $\text{PO}_4^{3-}$ :* нейтральная или слабощелочная среда.

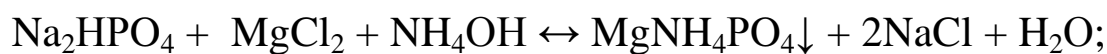
2. Молибденовая жидкость – раствор молибдата аммония в азотной кислоте ( $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$ ), образует с  $\text{PO}_4^{3-}$  желтый осадок аммонийной соли молибдофосфорной гетерополиоксидной кислоты – 12-молибдофосфата  $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$ , растворимый в щелочах и аммиаке.

*Выполнение:* в пробирку внесите 5–7 капель раствора молибденовой жидкости, нагрейте пробирку на водяной бане и добавьте при помешивании стеклянной палочкой 2–3 капли раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Через несколько минут выпадет желтый осадок.

*Условие обнаружения иона  $\text{PO}_4^{3-}$ :* нагревание. Молибденовую жидкость всегда надо брать в избытке, так как образующийся осадок растворяется в гидрофосфате натрия.



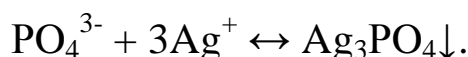
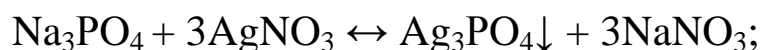
3. Магнезиальная смесь (смесь растворов  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) образует с ионом  $\text{PO}_4^{3-}$  белый кристаллический осадок  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  – фосфат магния-аммония, растворимый в кислотах.



*Выполнение:* в пробирку внесите 5–7 капель магнезиальной смеси, нагрейте на водяной бане и прибавьте по каплям при помешивании стеклянной палочкой раствор  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  до появления осадка.

*Условия обнаружения иона  $\text{PO}_4^{3-}$ :* нагревание, нейтральная или слабощелочная среда.

4. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  образует с ионом  $\text{PO}_4^{3-}$  желтый осадок  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  – фосфат серебра, растворимый в  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ .



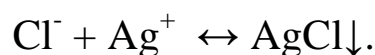
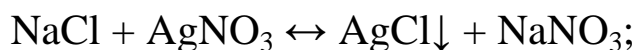
*Выполнение:* в пробирку внесите 3–5 капель  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и равный объем  $\text{AgNO}_3$ . Наблюдайте выпадение желтого осадка.

### **Качественные реакции анионов II группы**

Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  с анионами II группы образует малорастворимые соединения. С помощью  $\text{AgNO}_3$  в присутствии  $\text{HNO}_3$  можно отделить анионы II группы от анионов I группы потому, что их соединения с ионом  $\text{Ag}^+$  растворяются в  $\text{HNO}_3$ .

#### ***Реакции хлорид-иона ( $\text{Cl}^-$ )***

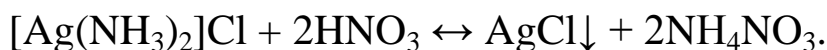
1. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  образует с ионом  $\text{Cl}^-$  белый творожистый осадок  $\text{AgCl}$  – хлорид серебра, не растворимый в кислотах, но хорошо растворимый в растворе аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$ .



*Выполнение:* в пробирку внесите 3–5 капель раствора NaCl, добавьте 2–3 капли раствора AgNO<sub>3</sub> и наблюдайте выпадение белого творожистого осадка. Добавьте к осадку несколько капель NH<sub>4</sub>OH и убедитесь, что осадок растворился.

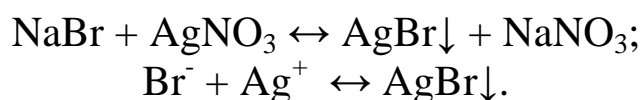


К раствору добавьте несколько капель HNO<sub>3</sub> и вновь наблюдайте выпадение осадка AgCl в результате разрушения комплексного иона [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.



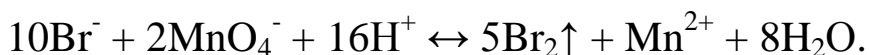
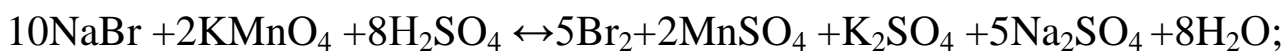
### ***Реакции бромид-иона (Br<sup>-</sup>)***

1. Нитрат серебра AgNO<sub>3</sub> образует с ионом Br<sup>-</sup> желтый осадок AgBr – бромид серебра, не растворимый в HNO<sub>3</sub>, но частично растворимый в растворе аммиака NH<sub>4</sub>OH.



*Выполнение:* в пробирку внесите 3–5 капель раствора NaBr, добавьте 2–3 капли раствора AgNO<sub>3</sub> и наблюдайте выпадение желтого осадка.

2. Сильные окислители (KMnO<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub> – хлорная вода и др.) в кислой среде окисляют Br<sup>-</sup> до свободного брома Br<sub>2</sub>, который окрашивает органический растворитель в желто-оранжевый цвет.

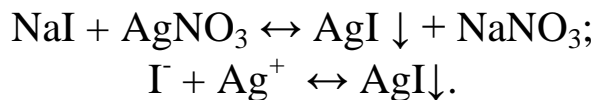


*Выполнение:* в пробирку внесите 3–5 капель раствора NaBr, добавьте 2–3 капли H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2–3 капли толуола и 1–2 капли раствора перманганата калия KMnO<sub>4</sub>. Содержимое пробирки встряхните и наблюдайте окрашивание толуола в желто-оранжевый цвет.

*Условие обнаружения иона Br<sup>-</sup>:* кислая среда.

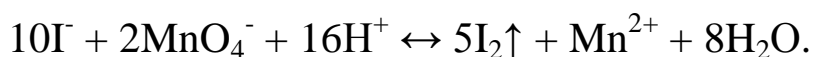
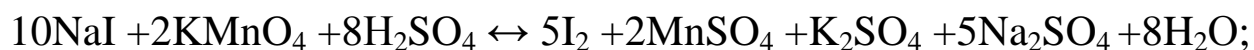
## Реакции иодид-иона (I<sup>-</sup>)

1. Нитрат серебра AgNO<sub>3</sub> образует с ионом I<sup>-</sup> бледно-желтый творожистый осадок AgI – иодид серебра, не растворимый в HNO<sub>3</sub>, и NH<sub>4</sub>OH.



*Выполнение:* в пробирку внесите 3–5 капель раствора NaI, добавьте 2–3 капли раствора AgNO<sub>3</sub> и наблюдайте выпадение бледно-желтого творожистого осадка.

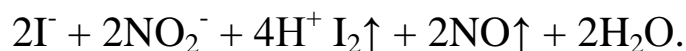
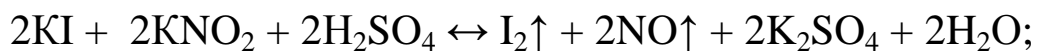
2. Сильные окислители (KMnO<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub> – хлорная вода и др.) в кислой среде окисляют I<sup>-</sup> до свободного йода I<sub>2</sub>, который окрашивает органический растворитель в красно-фиолетовый цвет.



*Выполнение:* в пробирку внесите 3–5 капель раствора NaI, добавьте 2–3 капли H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2–3 капли толуола и 1–2 капли раствора перманганата калия KMnO<sub>4</sub>. Содержимое пробирки встряхните и наблюдайте окрашивание толуола в красно-фиолетовый цвет.

*Условие обнаружения иона I<sup>-</sup>:* кислая среда.

3. Нитриты натрия NaNO<sub>2</sub> или калия KNO<sub>2</sub> в кислой среде окисляют I<sup>-</sup> до свободного йода I<sub>2</sub>, который окрашивает толуол в красно-фиолетовый цвет или крахмал в фиолетовый цвет.



*Выполнение:* в пробирку внесите 3–5 капель раствора NaI, добавьте несколько капель H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3–4 капли KNO<sub>2</sub> и 1–2 капли раствора крахмала. Наблюдайте окрашивание крахмала в фиолетовый цвет.

*Условие обнаружения иона I<sup>-</sup>:* кислая среда.

## Качественные реакции анионов III группы

К III группе относятся анионы  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , которые не имеют группового реагента, так как их соли хорошо растворимы в воде.

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

1. Дифениламин  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ , в концентрированной серной кислоте реагируя с ионом  $\text{NO}_3^-$  (и, к сожалению, с другими окислителями), окисляется до дифенилбензидина, имеющего интенсивную фиолетовую окраску.

*Выполнение:* к 3–4 каплям раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте добавьте 1–2 капли раствора нитрата натрия  $\text{NaNO}_3$  или калия  $\text{KNO}_3$  и наблюдайте синее окрашивание.

## 1.4. Анализ смеси анионов I–III аналитических групп

В курсе практикума по качественному анализу студентам предлагается идентифицировать следующие анионы:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{NO}_3^-$ .

Исследование начинайте с предварительных испытаний.

Проверьте среду анализируемого раствора. Если среда кислая, то ион  $\text{CO}_3^{2-}$  в растворе скорее всего отсутствует, так как соли угольной кислоты разлагаются под действием кислот с выделением углекислого газа.

## Выявление групповой принадлежности анионов

### *Выявление анионов I группы*

В пробирку поместите 5–7 капель исследуемого раствора, проверьте среду раствора и при необходимости сделайте ее нейтральной или слабощелочной. Затем добавьте в пробирку 3–5 капель  $\text{BaCl}_2$ . Выпадение осадка указывает на присутствие анионов I группы. Осадок испытайте на растворимость в  $\text{HCl}$ . Если осадок не растворится, то в растворе могут присутствовать ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , растворимость осадка указывает на присутствие в растворе ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  или  $\text{PO}_4^{3-}$ .

## ***Выявление анионов II группы***

К 3–5 каплям анализируемого раствора добавьте 5–7 капель раствора  $\text{HNO}_3$  (кислоту добавлять обязательно!) и 3–4 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ . Смесь нагрейте на водяной бане. Выпадение осадка указывает на присутствие анионов II группы. Осадок испытайте на растворимость в  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Если осадок растворится, это свидетельствует о присутствии в растворе  $\text{Cl}^-$ .

*Если осадка с  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{AgNO}_3$  не образовалось, в растворе, скорее всего, присутствуют только анионы III группы ( $\text{NO}_3^-$ ).*

## ***Обнаружение анионов $\text{SO}_4^{2-}$***

Если были обнаружены анионы I группы при добавлении к исследуемому раствору раствора  $\text{BaCl}_2$ , и полученный осадок не растворился в  $\text{HCl}$ , это указывает на возможное присутствие в растворе ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . Подтвердите присутствие  $\text{SO}_4^{2-}$  реакцией с ацетатом свинца.

*Выполнение:* в пробирку внесите 3–4 капли исследуемого раствора и равный объем  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (убедитесь, что среда раствора нейтральная или слабокислая). Выпадение белого кристаллического осадка, растворимого в  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$ , подтвердит присутствие в растворе ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ .

## ***Обнаружение анионов $\text{CO}_3^{2-}$***

Если были обнаружены анионы I группы при добавлении к исследуемому раствору раствора  $\text{BaCl}_2$ , и полученный осадок растворился в  $\text{HCl}$ , это указывает на возможное присутствие в растворе ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ . Подтвердите присутствие  $\text{CO}_3^{2-}$  реакцией с  $\text{HCl}$ .

*Выполнение:* в пробирку внесите 5–7 капель исследуемого раствора и избыток  $\text{HCl}$ . Поместите пробирку на водяную баню и наблюдайте выделение газа. Добавьте несколько капель  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Если раствор помутнеет, то в исследуемом растворе присутствуют ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ .

### **Обнаружение анионов I**

Если в растворе были обнаружены анионы II группы при добавлении к исследуемому раствору  $\text{AgNO}_3$ , и полученный осадок не растворился в  $\text{NH}_4\text{OH}$ , то это указывает на возможное присутствие ионов I. Подтвердите присутствие I реакциями окисления I до  $\text{I}_2$ .

*Выполнение:*

1. В пробирку внесите 3–5 капель анализируемого раствора, добавьте 2–3 капли  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2–3 капли толуола и 1–2 капли раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ . Содержимое пробирки встряхните. Окрашивание толуола в красно-фиолетовый цвет укажет на присутствие в растворе I. Если толуол окрасится в желто-оранжевый цвет, то в растворе нет I, а присутствуют ионы  $\text{Br}^-$ .

2. В пробирку внесите 3–5 капель анализируемого раствора, добавьте несколько капель  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3–4 капли  $\text{KNO}_2$  и 1–2 капли раствора крахмала. Появление синего окрашивания укажет на присутствие I.

### **Обнаружение анионов Br**

Если в растворе были обнаружены анионы II группы при добавлении к исследуемому раствору  $\text{AgNO}_3$ , полученный осадок не растворился в  $\text{NH}_4\text{OH}$ , а ионы I не обнаружены, при этом толуол окрасился в желто-оранжевый цвет, это указывает на присутствие в растворе ионов  $\text{Br}^-$ .

Если в анализируемом растворе обнаружены ионы I, то их необходимо удалить, так как они мешают обнаружению анионов  $\text{Br}^-$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ .

### **Удаление анионов I**

Удаление анионов I основано на их окислении до свободного йода с последующим удалением его путем кипячения раствора.

*Выполнение:* в фарфоровую чашку налейте 7–8 капель анализируемого раствора, прибавьте такое же количество растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KNO}_2$ . Разбавьте раствор 10–12 каплями дистиллированной воды и кипятите до полного обесцвечивания. Полноту удаления свободного йода проверьте фильтровальной бумагой, смоченной раствором крахмала (она не должна синеть). Затем проверьте полноту удаления йода реакцией с  $\text{KMnO}_4$ .

*Выполнение:* в пробирку внесите 3–5 капель исследуемого раствора, добавьте 2–3 капли  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2–3 капли толуола и 1–2 капли раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ . Содержимое пробирки встряхните. Если толуол при этом остается бесцветным, значит, йод удален полностью и в растворе отсутствуют анионы  $\text{Br}^-$ . Если толуол окрашивается в желто-оранжевый цвет, значит, в растворе присутствуют ионы  $\text{Br}^-$ . Если толуол приобретает красно-фиолетовую окраску, значит ионы  $\text{I}^-$  удалены не полностью. К раствору, оставшемуся в чашке, добавьте еще несколько капель  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KNO}_2$  и снова прокипятите, после чего вновь проведите пробу на полноту удаления  $\text{I}^-$ . После полного удаления  $\text{I}^-$  сделайте пробу на присутствие аниона  $\text{Br}^-$ , а остальную часть раствора используйте для обнаружения аниона  $\text{PO}_4^{3-}$ .

### ***Обнаружение анионов $\text{PO}_4^{3-}$***

Если в исследуемом растворе были обнаружены анионы I группы при добавлении к исследуемому раствору раствора  $\text{BaCl}_2$ , и полученный осадок растворился в  $\text{HCl}$ , это указывает на возможное присутствие в растворе ионов  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Если в анализируемом растворе обнаружены ионы  $\text{I}^-$ , то  $\text{PO}_4^{3-}$  открываются в растворе после удаления  $\text{I}^-$ . Если же анионы  $\text{I}^-$  отсутствуют, то прямо из анализируемого раствора двумя реагентами.

1. В пробирку налейте 5–7 капель магниезиальной смеси, нагрейте ее на водяной бане и прибавьте к ней при помешивании несколько капель раствора, полученного после удаления  $\text{I}^-$ . Выпадение белого осадка укажет на присутствие ионов  $\text{PO}_4^{3-}$ .

2. Налейте в пробирку 5–7 капель молибденовой жидкости, нагрейте ее на водяной бане и прибавьте к ней при помешивании 2–3 капли раствора, полученного после удаления  $\text{I}^-$ . Дайте раствору постоять. Выпадение желтого кристаллического осадка укажет на присутствие ионов  $\text{PO}_4^{3-}$ .

### ***Обнаружение анионов $\text{Cl}^-$***

Если в растворе были обнаружены анионы II группы при добавлении к исследуемому раствору  $\text{AgNO}_3$ , полученный осадок растворился в  $\text{NH}_4\text{OH}$ , а затем вновь образовался при добавлении  $\text{HNO}_3$ , то это указывает на присутствие в растворе ионов  $\text{Cl}^-$ .

Если в анализируемом растворе при этом отсутствуют анионы

$\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ , толуол при реакции с  $\text{KMnO}_4$  остался бесцветным, то это подтверждает присутствие в растворе именно  $\text{Cl}^-$ .

Если в анализируемом растворе присутствует анион  $\text{Br}^-$  или  $\text{I}^-$ , то обнаружение  $\text{Cl}^-$  проводите следующим образом.

*Выполнение:* в пробирку внесите 3–5 капель исследуемого раствора, добавьте 2–3 капли раствора  $\text{HNO}_3$  и прибавьте по каплям раствор  $\text{AgNO}_3$  до полного осаждения анионов II группы. Отделите осадок от раствора центрифугированием и проверьте центрифугат на полноту осаждения анионов, добавив к нему 1–2 капли  $\text{AgNO}_3$ . Добившись полного осаждения, центрифугат слейте с осадка, осадок промойте 2–3 раза горячей дистиллированной водой. К промытому осадку добавьте 6–8 капель раствора карбоната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и энергично перемешайте. При этом  $\text{AgCl}$  растворяется с образованием  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ . Раствор отцентрифугуйте. Центрифугат разделите на 2 части. К одной части добавьте 2–4 капли  $\text{KBr}$ , к другой – по каплям раствор  $\text{HNO}_3$  до кислой среды. Появление желтого осадка или мути в первом случае и белой мути во втором укажет на присутствие  $\text{Cl}^-$ .

### **Обнаружение анионов $\text{NO}_3^-$**

Обнаружение  $\text{NO}_3^-$  целесообразно провести в отдельной порции анализируемого раствора.

*Выполнение:* к 3–4 каплям раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте добавьте 1–2 капли исследуемого раствора. Синее окрашивание укажет на присутствие в растворе аниона  $\text{NO}_3^-$ . Если в растворе присутствуют анионы  $\text{I}^-$ , окраска может быть затусшевана коричневой окраской йода, выделившегося в результате окисления.

### **Лабораторная работа №3. Анализ сухой соли неизвестного состава**

Анализ сухой соли или смеси солей проводят на основании сведений, полученных при изучении катионов и анионов.

Полученную у преподавателя смесь делят на три части: одна часть предназначается для обнаружения катионов, вторая – для обнаружения анионов, третья – для подбора растворителя, предварительных испытаний, повторения или проверки исследования.

Прежде всего, опишите внешний вид сухой соли (цвет, размер кристаллов, запах и т.д.). Тщательно перемешайте соль, если она со-



держит кристаллы различной формы и размера, разотрите ее в ступке. Затем соль нужно перевести в раствор. Поэтому на первом этапе испытайте ее на растворимость.

### ***Выбор растворителя***

К 2–3 крупинкам соли добавьте 10–12 капель холодной дистиллированной воды (при перемешивании), затем пробирку нагрейте на водяной бане. Если в воде соль не растворилась, проверьте ее растворимость в разбавленных хлороводородной или азотной кислотах сначала без нагревания, а потом при нагревании на водяной бане.

Выбрав растворитель, растворите в нем одну часть соли. Если соль растворяется в кислоте, то кислоту приливайте только до растворения соли, а остальную часть объема заполните дистиллированной водой.

Если при растворении соли наблюдается выделение газа, пропустите его через известковую воду (или добавьте к нескольким каплям раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) и установите, не является ли он углекислым.

Обратите внимание на окраску раствора. Поскольку некоторые ионы в растворе окрашены, это позволяет предположить существование их в анализируемом растворе.

### ***Определение pH раствора***

Определите среду раствора при помощи индикаторной бумаги. Если среда раствора кислая, то соль образована слабым основанием и сильной кислотой, ион  $\text{CO}_3^{2-}$  скорее всего отсутствует, так как соли угольной кислоты разлагаются под действием кислот. Если среда раствора щелочная, то соль образована сильным основанием и слабой кислотой (могут находиться анионы  $\text{CO}_3^{2-}$  или  $\text{PO}_4^{3-}$ ). Если среда нейтральная – соль образована сильной кислотой и сильным основанием. (Это лишь предположения, которые надо проверить!)

### ***Обнаружение катионов***

Полученный раствор сначала используют для обнаружения катионов по методике, приведенной ранее (см. «Анализ смеси катионов I–II аналитических групп»), а затем уже определяют в нем анионы.

Если проводится анализ одной соли, содержащей только один

катион, анализ проводите в отдельных порциях анализируемого раствора по схеме:

1. Выявление катионов II группы ( $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ). Если эти катионы обнаружены, то удалите их действием карбонатов, так как они мешают обнаружению анионов I группы ( $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ ).

2. Обнаружение иона аммония  $\text{NH}_4^+$ . Если этот катион обнаружен, удалите его выпариванием, так как он будет мешать обнаружению  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ .

После того, как вы обнаружите ион, подтвердите его присутствие реакцией окрашивания пламени.

### ***Обнаружение анионов***

Установление катиона облегчает обнаружение аниона. Прежде всего, на основании растворимости соли надо сделать вывод, какие анионы могут присутствовать в растворе. Например, если соль хорошо растворима в воде и обнаружен катион  $\text{Ca}^{2+}$ , то в нейтральном или слабощелочном растворе не могут содержаться анионы I группы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), которые образуют с катионом  $\text{Ca}^{2+}$  малорастворимые соединения. Если соль не растворима в воде, но обнаружен  $\text{Ca}^{2+}$ , то в растворе не могут быть анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{NO}_3^-$ , которые образуют с ионом  $\text{Ca}^{2+}$  растворимые соли.

Если соль растворена в кислоте, например  $\text{HCl}$ , то в раствор введен анион этой кислоты  $\text{Cl}^-$ . В этом растворе необходимо выявлять все анионы, кроме  $\text{Cl}^-$ . Для обнаружения  $\text{Cl}^-$  часть сухой соли растворите в другой кислоте, например  $\text{HNO}_3$ , и в этом растворе обнаруживайте анион  $\text{Cl}^-$ .

Обнаружение анионов проводите по методике, приведенной выше (см. «Анализ смеси анионов I-III аналитической групп»).

Если проводится анализ одной соли, содержащей только один анион, анализ проводите в отдельных порциях анализируемого раствора по схеме:

1. Выявление анионов I группы.
2. Выявление анионов II группы.
3. Выявление анионов III группы ( $\text{NO}_3^-$ ).

Если были обнаружены анионы I группы при добавлении к исследуемому раствору раствора  $\text{BaCl}_2$ , и полученный осадок не рас-

творился в  $\text{HCl}$ , это указывает на возможное присутствие в растворе ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . Подтвердите присутствие  $\text{SO}_4^{2-}$  реакцией с ацетатом свинца. Если полученный осадок растворился в  $\text{HCl}$ , это указывает на возможное присутствие в растворе ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  или  $\text{CO}_3^{2-}$  (осадок растворяется с выделением газа). Подтвердите присутствие этих ионов при помощи специфических реакций.

Если в растворе были обнаружены анионы II группы при добавлении к исследуемому раствору  $\text{AgNO}_3$ , осадок испытайте на растворимость в  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Если осадок растворится, это может свидетельствовать о присутствии в растворе  $\text{Cl}^-$ . Если полученный осадок не растворился в  $\text{NH}_4\text{OH}$  или растворился частично, то это указывает на возможное присутствие ионов  $\text{I}^-$  или  $\text{Br}^-$ . Проведите реакцию с перманганатом калия  $\text{KMnO}_4$ . Окрашивание толуола в краснофиолетовый цвет укажет на присутствие в растворе  $\text{I}^-$ , в желтооранжевый цвет – на присутствие  $\text{Br}^-$ . Если толуол останется бесцветным, то в растворе присутствует  $\text{Cl}^-$ . Если вы обнаружили  $\text{I}^-$ , подтвердите его присутствие реакцией с нитритами натрия или калия.

Ион  $\text{NO}_3^-$  обнаруживайте реакцией с дифениламином.

### Контрольные вопросы

1. В чем заключается сущность качественного анализа? Приведите примеры химических и физических методов качественного анализа. В чем сущность «сухого» и «мокрого» способов выполнения аналитических реакций?

2. Приведите классификацию методов анализа в зависимости от количества исследуемого вещества, объема раствора и техники выполнения операций.

3. Какие реакции называются аналитическими? Требования, предъявляемые к аналитическим реакциям. Их чувствительность и селективность.

4. В чем заключается сущность дробного метода анализа? Когда он используется? Приведите примеры.

5. В чем заключается сущность систематического анализа? Какие реагенты называют групповыми? Приведите примеры групповых реагентов, используемых в сульфидной классификации катионов. Почему катионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  не имеют группового реагента?

6. Какие реакции называются специфическими, а какие селективными? Что такое маскирование ионов, для чего оно используется? Приведите примеры и напишите уравнения реакций.

7. Аналитические классификации катионов и их связь с периодической системой Д.И. Менделеева. Объясните на примере сульфидной классификации.

8. Почему катионы  $\text{NH}_4^+$  открывают в предварительной пробе? Какие реакции используются для их обнаружения? Опишите методику удаления катионов аммония.

9. В чем особенность классификации анионов? Почему большинство анионов обнаруживают дробным методом? Приведите примеры.

10. Опишите основные операции и последовательность их выполнения при анализе сухого вещества или смеси веществ неизвестного состава.

## 2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Количественный анализ заключается в определении количественного содержания отдельных составных частей сложного вещества, т.е. определении масс или концентраций компонентов, входящих в состав вещества.

В основе количественного анализа лежит зависимость какого-либо свойства от состава образца.

Все методы количественного анализа делятся:

- 1) на химические;
- 2) физико-химические;
- 3) физические;
- 4) биологические.

Целесообразно выделить 3 этапа в любом аналитическом определении:

1. Отбор пробы.
2. Проведение анализа.
3. Статистическая обработка результатов анализа.

Пробоотбор – это процедура (определенная последовательность операций), призванная обеспечить следующие требования к анализируемой форме:

1. Проба должна быть представительной, т.е. ее свойства и состав должны совпадать со свойствами и составом исследуемого материала в целом.

2. Размер пробы (масса или объем) должен быть удобным для анализа.

Для каждого рода материала существуют специальные правила отбора проб для анализа. Неправильно отобранная проба может полностью исказить результаты анализа.

Задача химического анализа – определить наличие (качественный анализ) и содержание (количественный анализ) компонентов в анализируемом материале.

Химический анализ сложных материалов обычно включает много самых разнообразных операций. Часть из них имеет чисто механический характер, другие сопряжены с разнообразными химическими реакциями. Четкое и подробное описание того, как следует выполнять анализ для решения конкретной аналитической задачи, отражается в аналитической методике.

Главное требование, предъявляемое к анализу, – отразить ис-

тинное содержание компонентов в пробе. Результаты анализа будут удовлетворять этому требованию только в том случае, если все операции выполнены правильно. Правильные результаты можно получить только при тщательном и внимательном выполнении всех операций. Но даже в этом случае неизбежны отдельные погрешности, т.е. отклонение от истинного значения измеряемой величины.

## **2.1. Ошибки в количественном анализе**

### **Классификация ошибок (погрешностей)**

1. По способу вычисления:

а) абсолютные – разность среднего результата измерения и истинного значения величины;

б) относительные – выражаются в долях или проценте абсолютной ошибки от истинного значения.

2. По влиянию на результат анализа:

а) положительные – приводят к завышенным значениям результатов определяемых содержаний компонентов;

б) отрицательные – приводят к заниженным значениям результатов определяемых содержаний компонентов.

3. По характеру причин, вызывающих ошибки:

а) систематические – остаются постоянными или закономерно изменяются при повторных изменениях одной и той же величины. Их источник может быть обнаружен и устранен.

б) случайные – их невозможно обнаружить и устранить.

Они приводят к тому, что при повторных определениях какого-либо компонента результаты в точности не совпадают друг с другом. В качестве наиболее вероятного значения обычно берут среднее значение из нескольких параллельных определений. Случайные погрешности составляют предмет статистической обработки результатов определений.

в) промахи (грубые ошибки).

Это явные огрехи анализа, допущенные из-за небрежности или некомпетентности аналитика. Этот результат явно отличается от других параллельных определений, его обычно отбрасывают.

Ошибки делятся:

1) на индивидуальные (ошибки аналитика);

2) инструментальные (приборы, неправильная калибровка посуды);

3) методические.

Правильность – близость среднего результата измеренной величины к истинному значению.

Для проверки правильности анализ проводят несколькими методами. Если методы дают одинаковые результаты, то анализ проведен правильно. Для этого используют стандартные, т.е. проверенные методы и стандартные образцы.

Воспроизводимость – характеристика разброса результатов измерений относительно среднего значения.

## **2.2. Обработка результатов эксперимента методами математической статистики**

Оценка достоверности получаемых результатов имеет первостепенное значение, особенно при работе с малыми количествами веществ. Поэтому результаты экспериментальных данных обрабатывают, используя методы математической статистики. Методы математической статистики применяются для оценки случайных ошибок измерения.

### **Обработка результатов эксперимента по среднему значению**

В процессе эксперимента может быть получено  $n$  измеренных значений: показаний прибора, значений массы, веса, объема и т.п. Путем проведения измерения и всех последующих расчетов могут быть получены конечные значения измеренных величин – результаты.

Статистической обработке могут подвергаться как измеренные значения, так и результаты. Численные значения, используемые в статистической обработке, называются вариантами и обозначаются символом  $x$ . Если обрабатывается  $n$  вариант, то можно вычислить

$\bar{x}$  – среднее для  $n$  обрабатываемых вариант

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n},$$

$Y$  – дисперсию для  $n$  вариант

$$Y = \frac{\sum_{i=1}^n x_i - \bar{x}^2}{n-1},$$

или  $S$  – стандартное отклонение

$$S = \sqrt{Y} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i - \bar{x}^2}{n-1}}.$$

Дисперсия и стандартное отклонение характеризуют воспроизводимость метода, т.е. рассеяние отдельных вариантов (измеренных значений или результатов) относительно среднего  $\bar{x}$ .

При условии отсутствия систематических ошибок оценка правильности определения производится путем вычисления доверительного интервала, внутри которого с заданной степенью надежности  $\alpha$  лежит истинное значение определяемой величины

$$\bar{x} \pm \frac{t_{\alpha,k} \cdot S}{\sqrt{n}},$$

где  $t_{\alpha,k}$  – табличная величина (коэффициент распределения Стьюдента), которая табулирована для определяемого значения степени надежности  $\alpha$  и числа степеней свободы  $k$  ( $k = n-1$ ). Степень надежности задается самим экспериментатором. Обычно  $\alpha$  принимают равным 0,95 или 0,90. Для трех измерений ( $k=2$ ) и  $\alpha=0,95$  коэффициент Стьюдента равен 4,3.

Таким образом, полученные экспериментальные данные сводят в следующую таблицу:

#### Представление экспериментальных данных

$x_i$	$n$	$\bar{x}$	$S$	$\frac{t_{\alpha,k} \cdot S}{\sqrt{n}}$	$\bar{x} \pm \frac{t_{\alpha,k} \cdot S}{\sqrt{n}}$



## Применение метода наименьших квадратов для построения градуировочного графика

Для построения градуировочного графика по эталонным растворам может иметь место значительный разброс результатов измерения, особенно при работе с малыми концентрациями веществ. Это затрудняет определение правильного хода градуировочного графика, который может быть в таком случае построен только по методу наименьших квадратов.

Основное положение метода наименьших квадратов заключается в утверждении: «Для лучшей кривой сумма квадратов отклонений минимальна». Если из каждой экспериментальной точки опустить перпендикуляр на оптимальную кривую, то сумма квадратов отклонений ( $\delta$ ) должна быть минимальной, т.е.

$$\sum_{i=1}^{i=n} \delta_i^2 = \min. \quad (1)$$

Рассмотрим применение метода наименьших квадратов для построения прямолинейного градуировочного графика.

Уравнение прямой можно записать в следующем виде

$$y = f(x) = ax + b, \quad (2)$$

где  $a$  и  $b$  – постоянные ( $a$  соответствует тангенсу угла наклона на прямой к оси абсцисс,  $b$  – отрезку, отсекаемому этой прямой на оси ординат,  $x$  – переменная величина).

Если определить постоянные величины  $a$  и  $b$  с учетом основного требования метода наименьших квадратов (1), то по экспериментальным точкам  $x_1, x_2, \dots, x_n$  можно построить прямую, наилучшим образом удовлетворяющую полученным данным.

Для вычисления величин  $a$  и  $b$  строят таблицу:

Данные для обработки градуировочного графика

Номер	$x_i$	$x_i^2$	$y_i$	$x_i y_i$	$y_i^2$
	$\sum x_i =$	$\sum x_i^2 =$	$\sum y_i =$	$\sum x_i y_i =$	$\sum y_i^2 =$

Постоянные величины а и b рассчитывают по формулам

$$a = \frac{n \sum_1^n x_i y_i - \sum_1^n x_i \sum_1^n y_i}{n \sum_1^n x_i^2 - (\sum_1^n x_i)^2};$$

$$b = \frac{\sum_1^n x_i^2 \cdot \sum_1^n y_i - \sum_1^n x_i \cdot \sum_1^n x_i y_i}{n \sum_1^n x_i^2 - (\sum_1^n x_i)^2}.$$

Рассчитанные значения а и b подставляют в уравнение (2), по которому рассчитывают значения  $y_i$  для каждого значения  $x_i$ . По полученным данным строят градуировочный график.

### Контрольные вопросы

1. В чем состоит задача количественного анализа?
2. Какую пробу называют представительной, какие требования к ней предъявляют?
3. Что такое средняя и лабораторная пробы? Как их получают?
4. Почему отбор пробы для анализа иногда более важен, чем сам анализ?
5. Какие причины вызывают систематические и случайные ошибки анализа, грубые ошибки?
6. Чем характеризуется случайная ошибка анализа?
7. Как вычислить стандартное отклонение среднего результата?
8. Что характеризует коэффициент Стьюдента?
9. Чему равен доверительный интервал, что он характеризует?

### 2.3. Гравиметрический метод анализа

Гравиметрия является простым и точным, хотя довольно продолжительным методом анализа. Сущность гравиметрии заключается в том, что определяемую часть анализируемого вещества изолируют либо в чистом виде, либо в виде соединения определенного состава, которое затем взвешивают.

Гравиметрический анализ широко используют при количественных определениях. С его помощью определяют содержание микроэлементов в удобрениях, почвах, кормах, минеральном сырье. Этим методом определяют кристаллизационную воду в солях, гигроскопическую воду в почве, удобрениях, растительном материале. Гравиметрически определяют содержание сухого вещества в плодах и овощах, клетчатки, а также сырой воды в растительном материале и влажности пищевых продуктов.

Гравиметрические методы подразделяются на методы отгонки и осаждения. В методе отгонки определяемый компонент выделяют в виде летучего соединения действием кислоты или высокой температуры на анализируемое вещество. Но наибольшее значение имеют методы осаждения.

В методах осаждения определяемый компонент выделяют в осадок в виде малорастворимого соединения, которое после соответствующей обработки взвешивают. В ходе гравиметрического определения различают следующие операции:

1. Отбор средней пробы вещества и подготовка ее к анализу.
2. Взятие навески. Навеской называют массу вещества, необходимую для выполнения анализа. Аналитической практикой установлено, что наиболее удобны в работе кристаллические осадки массой около 0,5 г и аморфные осадки массой 0,1 – 0,3 г.
3. Растворение навески в воде или другом растворителе.
4. Осаждение определяемого элемента (с пробой на полноту осаждения). Осадитель выбирают исходя из ряда требований, предъявляемых к осадку. Получающийся осадок (осаждаемая форма) должен прежде всего обладать как можно меньшей растворимостью в используемом растворителе. Например, ион  $Ba^{2+}$  образует несколько малорастворимых солей, произведения растворимости (ПР) которых равны:

Карбонат бария ( $BaCO_3$ ) –  $8,0 \cdot 10^{-9}$ ;

Оксалат бария ( $BaC_2O_4$ ) –  $1,6 \cdot 10^{-7}$ ;

Хромат бария ( $BaCrO_4$ ) –  $2,4 \cdot 10^{-10}$ ;

Сульфат бария ( $BaSO_4$ ) –  $1,1 \cdot 10^{-10}$ .

Очевидно, что при гравиметрическом определении ионы  $Ba^{2+}$  следует осаждать в виде сульфата  $BaSO_4$ , имеющего наименьшую величину произведения растворимости.

При осаждении нужно всегда брать некоторый избыток осадителя, обычно 1,5-кратный. Это связано со многими факторами: дис-

социацией, гидролизом и т.д. Кроме того, если брать компоненты в эквивалентных количествах, то образуется насыщенный раствор, а значит, над осадком всегда будет находиться некоторое количество неосажденных ионов. Добавление большего объема осадителя может повысить растворимость осадка вследствие образования комплексных соединений, кислых солей и т.д.

В гравиметрии осаждение проводят, как правило, из горячих разбавленных растворов медленным добавлением раствора осадителя при непрерывном перемешивании. Немалый вклад в улучшение структуры кристаллических осадков вносит старение осадка, т.е. настаивание осадка под маточным раствором. При этом уменьшается общая поверхность осадка за счет укрупнения кристаллов и совершенствуется форма кристаллов.

Проба на полноту осаждения. Как только раствор над осадком становится совершенно прозрачным, делают пробу на полноту осаждения. Для этого добавляют еще 2–3 капли осадителя. Если при этом в месте смешения растворов появляется легкая муть, то полнота осаждения не достигнута. В таком случае добавляют еще несколько капель осадителя и повторяют процесс осаждения.

5. Фильтрование. Фильтрованием отделяют полученный осадок от раствора, содержащего посторонние примеси. Перед началом фильтрования выбирают фильтр необходимой плотности (в зависимости от размера частиц осадка) и наиболее подходящего размера (в зависимости от массы осадка).

6. Промывание осадка (с пробой на полноту промывания).

Осадок увлекает с собой посторонние примеси из раствора. Это явление, называемое соосаждением, – одна из серьезных помех при выполнении гравиметрических определений. Можно выделить 4 основных вида соосаждений.

*Окклюзия* – процесс захвата примесей микрокомпонентов внутрь кристаллов основного компонента.

*Изоморфное соосаждение* – процесс образования смешанных кристаллов ионами основного компонента и микрокомпонентов, имеющих близкие радиусы.

*Соосаждение с образованием химических соединений* между осаждаемым веществом и присутствующими в растворе примесями.

*Соосаждение в результате поверхностной адсорбции* примесей осадком.

При промывании необходимо исключить потери осажденного

вещества. Поэтому выбор промывной жидкости определяется свойствами осадка. Чтобы исключить потери осадки промывают разбавленным раствором осадителя, растворами электролитов-коагуляторов, дистиллированной водой. Повторив промывание 4–5 раз, делают пробу на полноту удаления примесей.

7. Высушивание и прокаливание осадка.

8. Взвешивание осадка. Состав вещества, подлежащего взвешиванию (гравиметрическая форма), должен строго отвечать химической формуле.

9. Вычисление результатов анализа.

Результаты гравиметрических определений чаще всего выражают в абсолютных величинах или в процентах к навеске вещества. Например, если в силикате определяют содержание  $\text{SiO}_2$ , то для вычисления пользуются формулой

$$\text{SiO}_2, \% = \frac{m}{g} \cdot 100,$$

где  $m$  – масса осадка  $\text{SiO}_2$ , г;  $g$  – масса навески силиката, г, так как гравиметрической формой является определяемое вещество.

Однако чаще массу определяемого компонента непосредственно не взвешивают. Например, при определении сульфат-ионов взвешивают осадок сульфата бария. Поэтому для пересчета массы осадка в массу определяемого компонента вводят гравиметрический фактор  $F$ , который равен

$$F = \frac{a}{b} \cdot \frac{M_{\text{иона}}}{M_{\text{осадка}}},$$

где  $a$  и  $b$  – целые числа, на которые умножают молярные массы, чтобы число молей в числителе и знаменателе было химически эквивалентно.

Например, если гравиметрической формой является  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , то для пересчета в  $\text{MgO}$  следует использовать  $F = 2 \text{MgO} / \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Пользуясь гравиметрическими факторами (которые также можно найти в специальных химических справочниках), можно вычислить процентное содержание определяемого компонента в анализи-

руемом объекте или рассчитать массу навески, необходимую для выполнения одного определения. Для этого используют формулу

$$P, \% = \frac{mF}{g} \cdot 100,$$

где  $m$  – масса гравиметрической формы;  $F$  – гравиметрический фактор;  $g$  – навеска исследуемого вещества;  $P$  – содержание определяемого компонента, %.

*Пример 1.* Рассчитайте гравиметрические факторы при определении  $\text{Ag}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , если гравиметрическими формами являются соответственно  $\text{AgCl}$  и  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Решение. Гравиметрический фактор определяется по формуле

$$F = \frac{a \cdot M_{\text{опредкомпонента}}}{b \cdot M_{\text{гравформы}}},$$

где  $a$  и  $b$  – стехиометрические коэффициенты при определяемом элементе в гравиметрической форме и определяемом компоненте соответственно. При определении серебра в виде  $\text{AgCl}$  гравиметрический фактор равен

$$F = \frac{1 \times 107,8682}{1 \times 143,3213} = 0,7526.$$

При определении  $\text{P}_2\text{O}_5$  в виде  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

$$F = \frac{2 \times 141,9461}{2 \times 222,5378} = 0,6379.$$

*Пример 2.* Определите массовую долю (процент) бария в образце хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.). Навеска чистого  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  равна 0,4872 г. Масса осадка сульфата бария после прокаливания равна 0,4644 г.

Решение. Содержание определяемого компонента  $x$  (%) в анализируемом образце рассчитывают по формуле:

$$X\% = \frac{m_{\text{грав. формы}} \cdot F \cdot 100}{m_{\text{навески}}}$$

Гравиметрический фактор  $F$  рассчитывают по формуле или находят в справочнике, он составляет 0,5887. Рассчитывают содержание  $\text{Ba}$  в  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

$$x,(\%) = \frac{0,4644 \times 0,5887 \times 100}{0,4872} = 56,09\%$$

### Контрольные вопросы

1. В чем заключается сущность гравиметрического анализа? Области его применения.
2. Перечислите основные операции, используемые в гравиметрическом методе анализа.
3. По каким формулам проводятся вычисления в гравиметрическом анализе?
4. Каким требованиям должны удовлетворять осадки в гравиметрическом анализе?
5. Перечислите условия осаждения кристаллических и аморфных осадков.
6. Что такое навеска?
7. Что такое гравиметрическая форма?
8. Что такое гравиметрический фактор? По какой формуле он рассчитывается?
9. Какие виды загрязнения осадков вы знаете? Как с ними бороться?

### Лабораторная работа № 4. Определение влажности пищевых продуктов

*Цель работы:* освоить навыки работы на аналитических весах, технику определения влажности некоторых пищевых продуктов (крупы, зерна, хлеба, муки и т.п.).

### *Приборы, посуда и реактивы:*

- 1) технические и аналитические весы;
- 2) сушильный шкаф;
- 3) стеклянные бюксы;
- 4) эксикатор;
- 5) пищевые продукты.

### *Выполнение работы:*

1. Тщательно вымытый бюкс, в котором будет производиться взвешивание, высушите в сушильном шкафу при  $t^0 = 105-110^0 \text{ C}$  в течение 40–60 мин и поместите в эксикатор на 20 мин для охлаждения.

2. Взвесьте бюкс на технических, а затем на аналитических весах (при высушивании и охлаждении крышка бюкса должна быть открыта, а при взвешивании закрыта).

3. Просушите бюкс в сушильном шкафу еще в течение 20–30 мин и вновь поместите в эксикатор на 20 мин. Взвесьте охлажденный бюкс на аналитических весах. Если результаты двух последовательных взвешиваний отличаются не более чем на 0,0002 г, то бюкс считается доведенным до постоянной массы. (При разнице двух последовательных взвешиваний более чем 0,0002 г высушивание бюкса необходимо повторить).

4. На технических весах возьмите навеску исследуемого продукта 2–3 г и поместите в бюкс, закройте его крышкой и взвесьте на аналитических весах.

5. Переверните крышку бюкса на «ребро» и поставьте бюкс на полку сушильного шкафа.

6. Закройте дверцу шкафа и просушите бюкс с продуктом в течение 40 мин.

7. Поместите бюкс в эксикатор и охладите в течение 20 мин.

8. Взвесьте бюкс на аналитических весах и вновь поставьте его в сушильный шкаф на 20–30 мин.

9. Охладите бюкс в эксикаторе и взвесьте его на аналитических весах.

Если результаты двух последовательных взвешиваний отличаются не более чем на 0,0002 г, то бюкс с продуктом считается доведенным до постоянной массы. Если результаты отличаются более, чем на 0,0002 г, доведите бюкс с продуктом до постоянной массы. Результаты всех взвешиваний запишите в лабораторный журнал.

10. Произведите необходимые расчеты и заполните таблицу.



## Определение влажности пищевых продуктов

Масса пустого бюкса, г:	
технические весы	
аналитические весы	
Постоянная масса пустого бюкса ( $m_1$ ), г	
Масса бюкса с веществом до высушивания ( $m_2$ ), г:	
технические весы	
аналитические весы	
Масса бюкса с веществом после высушивания, г:	
1 взвешивание	
2 взвешивание	
3 взвешивание	
Постоянная масса бюкса с веществом после высушивания ( $m_3$ ), г	
Навеска вещества ( $m_4 = m_2 - m_1$ ), г	
Масса вещества после высушивания ( $m_5 = m_3 - m_1$ ), г	
Масса удаленной влаги ( $m_{вл} = m_4 - m_5$ ), г	

11. Рассчитайте влажность продукта по формуле

$$\omega_{вл}, \% = (m_{вл} / m_4) \cdot 100\%.$$

12. Сделайте выводы о качестве анализируемого продукта.

### 2.4. Титриметрический метод анализа

*Титриметрический метод анализа* основан на точном измерении объема реагента, израсходованного на взаимодействие с определяемым веществом.

*Титрование* – процесс медленного прибавления раствора реагента к раствору определяемого вещества.

Растворы реагента с точной концентрацией (титранта) называют *рабочими (титрованными)*.

Однако эти вещества часто имеют непостоянный состав вследствие загрязнения, поглощения из воздуха воды и других примесей. Поэтому приготовить их растворы точных концентраций невозможно.

но. Для установления концентрации рабочих растворов используют *стандартные растворы*.

*Стандартные растворы* – это растворы, полученные из точной навески стандартного вещества.

### **Требования, предъявляемые к стандартным веществам:**

- химическая чистота (х.ч.);
- устойчивость в твердом виде и растворе;
- строгое соответствие состава определенной формуле;
- большая эквивалентная масса.

Стандартные растворы готовят по точной навеске. Эти раствором титруют рабочий раствор и определяют его концентрацию. Рабочий раствор используют для титрования определяемого вещества.

Одна из наиболее существенных особенностей титриметрии – при титровании определяют не избыток реагента, а количество его, *точно отвечающее уравнению реакции и химически эквивалентное количеству определяемого вещества*. Таким образом, необходимо точно установить момент наступления эквивалентности или фиксировать точку эквивалентности. *Точка эквивалентности* (т. э.) – процесс завершения реакции. В точке эквивалентности титрование прекращают и измеряют объем затраченного титранта.

Точку эквивалентности определяют по изменению *индикатора* – специального вспомогательного вещества, которое вводят в титруемый раствор. В области т. э. индикатор меняет свой цвет, образует осадок или вызывает какой-то другой наблюдаемый эффект. Момент титрования, когда наблюдается изменение индикатора, называется *точкой конца титрования* (т. к. т.).

Точно известный объем анализируемого раствора с помощью пипетки помещают в коническую колбу, к нему добавляют небольшими порциями титрант из бюретки, тщательно перемешивая раствор в колбе (рис. 1).

В процессе титрования в качестве аналитического сигнала измеряют объем титранта, израсходованного для достижения конечной точки титрования (к. т. т.).

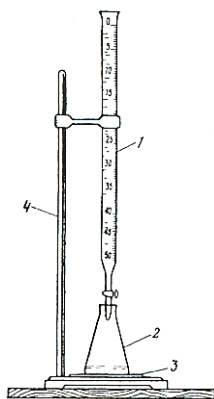


Рис. 1. Прибор для титрования: 1 – бюретка с раствором титранта; 2 – коническая колба с анализируемым раствором; 3 – лист белой бумаги под колбой; 4 – штатив

В идеале т. э. и т. к. т. совпадают и  $V_{\text{к.т.т.}} = V_{\text{т.экв.}}$

На практике между ними наблюдается некоторая разница. Чем больше эта разница, тем больше погрешность титрования, поэтому следует подбирать такой индикатор, чтобы разность между т. э. и т. к. т. была минимальной и  $V_{\text{к.т.т.}} \rightarrow V_{\text{т.экв.}}$

### Условия титрования

1. Реакции между растворами должны протекать быстро.
2. Точка эквивалентности должна хорошо фиксироваться.
3. Посторонние примеси не должны мешать определению.
4. Один из растворов должен иметь точную концентрацию.

### Посуда, используемая в титриметрии

1. Бюретки используют для измерения объема реагента, пошедшего на титрование.
2. Пипетки (в том числе пипетки Мора) – для измерения объемов растворов, взятых для титрования.
3. Мерные колбы – для приготовления растворов точных концентраций.
4. Мерные цилиндры и мензурки – для приблизительного измерения объема жидкостей.
5. Конические колбы – для титрования.

### Классификация титриметрических методов

*По характеру химической реакции, лежащей в основе метода:*

1. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)
  - а) ацидиметрия, б) алкалиметрия.
2. Осадительное.
3. Окислительно-восстановительное (редоксметрия).
4. Комплексометрическое (комплексометрия).

*По способу титрования:*

1. Прямое – анализируемый раствор титруют раствором реагента или наоборот.

2. Обратное – используют, когда основная реакция протекает медленно. Для этого добавляют к определяемому веществу заведомый избыток титранта, доводят реакцию до конца, а затем находят количество непрореагировавшего титранта титрованием его другим реагентом.

*По способу фиксирования точки эквивалентности:*

1. Безиндикаторное титрование – используют в том случае, если окраска различных форм реагента существенно отличается.

2. Индикаторное титрование. К титруемой пробе заранее прибавляют небольшое количество специального реагента – *индикатора*. После достижения точки эквивалентности индикатор взаимодействует с титрантом, переходит в новую форму и изменяет окраску. Важно, чтобы переход окраски происходил скачкообразно, от 1 «лишней» капли титранта.

### Расчеты в титриметрии

По результатам титрования строят *кривую титрования*, которая отражает зависимость какого-либо свойства раствора от объема титранта.

1. Линейная кривая титрования – зависимость равновесной концентрации одного из веществ от объема добавляемого титранта ( $V_T$ ) или от степени оттитрованности ( $f$ ).

*Степень оттитрованности ( $f$ )* – отношение количества оттитрованного в данный момент вещества  $v_T$  к исходному количеству вещества  $v_0$ .

$$f = v_{\text{ЭКВТ}}/v_{\text{ЭКВ0}}$$

Вид кривых титрования может быть разным (рис. 2):

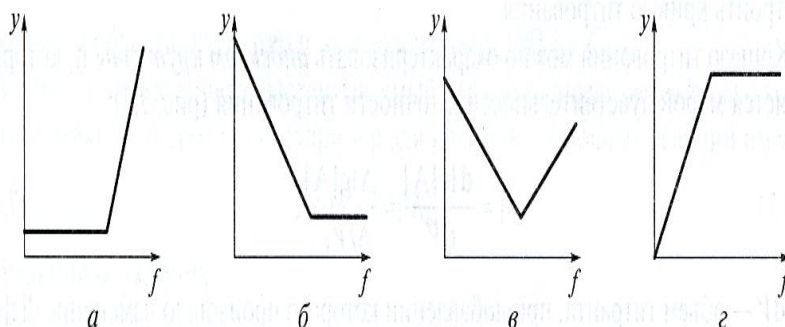


Рис. 2. Виды кривых титрования

2. Логарифмические кривые титрования (рис. 3). В этих случаях при построении кривых титрования по оси ординат можно отложить *логарифм равновесной концентрации концентрации* (рН, рС) или логарифмы тех физико-химических показателей, которые линейно зависят от равновесной концентрации. По оси абсцисс откладывают объем добавляемого титранта. Такие кривые называют *логарифмическими*.

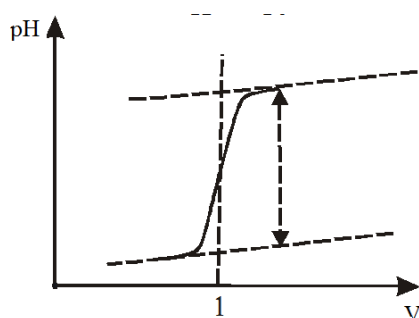


Рис. 3. Логарифмическая кривая кислотно-основного титрования

Если в растворе содержится только одно вещество, реагирующее с титрантом, реакция описывается одним стехиометрическим уравнением (идет в одну стадию), а начальные концентрации реагентов и константа равновесия достаточно велики, то на логарифмической кривой наблюдается почти вертикальный участок. Этот участок называется скачок титрования. Перпендикуляр, опущенный из середины скачка титрования, позволяет определить точку эквивалентности (объем титранта, пошедший на титрование).

В основе расчетов лежит *закон эквивалентов*, согласно которому вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных количествах.

Расчеты проводят по формуле

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

где  $C_1$  – молярная концентрация эквивалента (нормальность) определяемого компонента, моль/л;

$V_1$  – объем раствора, взятый для анализа, мл;

$C_2$  – молярная концентрация эквивалента (нормальность) рабочего раствора, моль/л;

$V_2$  – объем рабочего раствора, пошедший на титрование, мл.

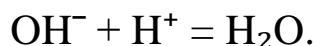
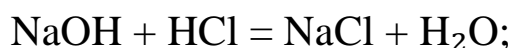
## 2.5. Кислотно-основное титрование

В основе метода кислотно-основного титрования лежит реакция взаимодействия ионов водорода  $H^+$  (гидроксония) с гидроксид-ионами  $OH^-$ , сопровождающаяся образованием слабодиссоциированных молекул воды.

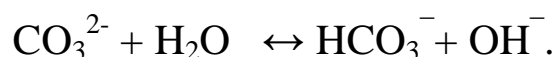
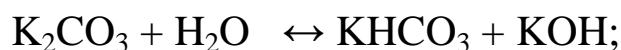
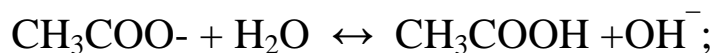
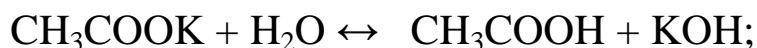
Определяемыми веществами являются кислоты (алкалиметрия), основания (ацидиметрия), и соли, подвергающиеся гидролизу.

### Рабочие растворы

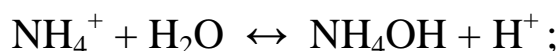
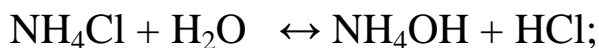
1. *Сильные кислоты* ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ) – для определения концентрации оснований:



и солей, гидролизующихся по аниону:



2. *Сильные основания* ( $NaOH$ ,  $KOH$ ) – для определения концентрации кислот и солей, гидролизующихся по катиону:



Наиболее часто используются рабочие растворы с молярной концентрацией эквивалента (нормальностью) от 0,01 до 1,0 моль/л.

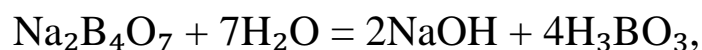
Концентрацию рабочих растворов устанавливают титриметрически с использованием стандартных растворов.

### **Стандартные вещества для приготовления стандартных растворов**

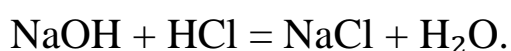
Для установки титра рабочих растворов кислот – тетраборат натрия (бура) -  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;

Для установки титра рабочих растворов щелочей – щавелевая кислота -  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Например, водный раствор тетрабората натрия вследствие гидролиза имеет щелочную среду

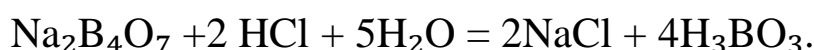


поэтому его можно титровать кислотами



В ходе титрования равновесие смещается вправо, реакция продолжается до тех пор, пока тетраборат полностью не прореагирует с HCl.

В процессе титрования накапливается слабая ортоборная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{pH} < 7$ .



Так как реакция не сопровождается внешним эффектом, для фиксирования точки эквивалентности используют индикаторы.

*Кислотно-основные индикаторы* – это вещества, которые изменяют свою окраску при изменении pH раствора.

#### **Требования, предъявляемые к индикаторам**

1. Окраска должна отличаться при близких pH.
2. Изменение цвета происходит быстро.
3. Окраска должна быть интенсивной.
4. Изменение окраски – процесс обратимый.

Теория действия индикаторов связана с теорией *электролитической диссоциации*.

Кислотно-основные индикаторы сами являются слабыми кислотами или основаниями и в растворах диссоциируют



Молекулярная и ионная форма индикатора имеют разную окраску. При добавлении щелочи равновесие смещается вправо



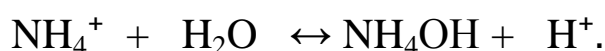
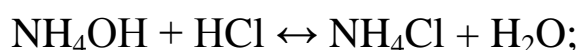
при добавлении кислоты – влево (принцип Ле Шателье).

Все индикаторы изменяют свою окраску не скачкообразно, а плавно, т.е. в определенном интервале рН, называемом интервалом перехода.

Так как все индикаторы отличаются по силе, они имеют разные интервалы перехода.

Для того чтобы правильно выбрать индикатор, необходимо рассчитать рН раствора в точке эквивалентности и сравнить его с интервалом перехода индикатора, значения которого находятся в справочнике.

*Пример.* На титрование  $\text{NH}_4\text{OH}$  затрачено 0,1 моль/л  $\text{HCl}$ . Вычислить рН в т.э., выбрать индикатор.



Среда кислая,  $\text{pH} < 7$

$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}, \text{p}K = 4,75$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 - 0,5 \cdot 4,75 + 0,5 = 5,13.$$

Используют индикаторы метиловый красный или метилрот (интервал перехода 4,2–6,3).

Кислотно-основные индикаторы бывают *одноцветными* и *двухцветными*.

Одноцветный – фенолфталеин: в кислых растворах – бесцветный, в щелочных – малиновый.



Двухцветные:

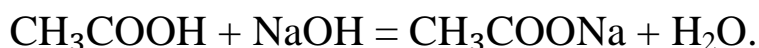
– лакмус: в кислых растворах – красный, в нейтральных и щелочных – синий;

– метиловый оранжевый: в кислых растворах розовый, в щелочных – желтый.

По результатам титрования строят **кривую титрования**, которая отражает зависимость рН раствора от объема титранта.

*Пример.* Построить кривую кислотно-основного титрования 100,0 мл 0,1М раствора уксусной кислоты (CH<sub>3</sub>COOH) 0,1М раствором гидроксида натрия (NaOH). Подобрать индикатор для титрования.

*Решение.* Титруется слабая кислота



До начала титрования концентрация ионов водорода равна

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K^a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_0} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1000} = 1,32 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2,88.$$

До точки эквивалентности

В любой момент титрования в растворе существует буферная смесь, состоящая из неоттитрованной уксусной кислоты и образовавшегося при титровании ацетата натрия. Расчет проводим по формуле расчета рН для буферных растворов. В данном случае эта формула имеет вид

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{C_k}{C_c}$$

При добавлении 9 мл гидроксида натрия концентрация кислоты станет равной 0,091М, а концентрация соли 0,009М,

$$\text{pH} = 4,76 - 1,0045 = 3,76.$$

При добавлении 50 мл гидроксида натрия  $C_K = 0,05M$ ,  
 $C_C = 0,05M$ ,  $pH = 4,76$ .

При добавлении 90 мл гидроксида натрия  $C_K = 0,01M$ ,  
 $C_C = 0,09M$ ,  $pH = 5,71$ .

При добавлении 99 мл гидроксида натрия  $C_K = 0,001M$ ,  
 $C_C = 0,099M$ ,  $pH = 6,76$ .

### В точке эквивалентности

В растворе находится слабое основание (ацетат-ион). Константа основности ацетат-иона

$$K^b_{CH_3COO^-} = \frac{CH_3COOH \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K^a_{CH_3COOH}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,71 \cdot 10^{-10};$$

по формуле  $[OH^-] = \sqrt{K^b \cdot C_0}$  находим

$$[OH^-] = \sqrt{5,71 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7,6 \cdot 10^{-6} M;$$

отсюда  $[H^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,6 \cdot 10^{-6}} = 1,32 \cdot 10^{-9} M,$

$$pH = 8,88.$$

### После точки эквивалентности

Величина pH определяется только избытком добавленного титранта (гидроксида натрия), так как ацетат-ион слабое основание. Избыток щелочи в 0,1 мл создает в растворе концентрацию ионов

$$[OH^-] = \frac{0,1 \cdot 0,1}{200,1} = 5 \cdot 10^{-5} M,$$

$$pH = 9,7.$$

При избытке щелочи в 1,0 мл концентрация ионов в растворе будет

$$\frac{0,1 \cdot 1,0}{201} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ М},$$

$$\text{pH} = 10,7.$$

Построенная по этим данным кривая титрования уксусной кислоты раствором гидроксида натрия представлена на рис. 4.

График отражает зависимость pH от  $C_{\text{NaOH}}$ .

Для титрования уксусной кислоты гидроксидом натрия пригоден индикатор фенолфталеин. Его показатель титрования ( $pT = 9,0$ ) входит в пределы скачка pH на кривой титрования и почти совпадает с точкой эквивалентности.

До точки эквивалентности pH раствора изменяется плавно. Линия нейтральности пересекается с кривой титрования еще до точки эквивалентности. В области точки эквивалентности наблюдается скачок титрования от pH 7,76 до pH 9,7, а точка эквивалентности находится при pH 8,88.

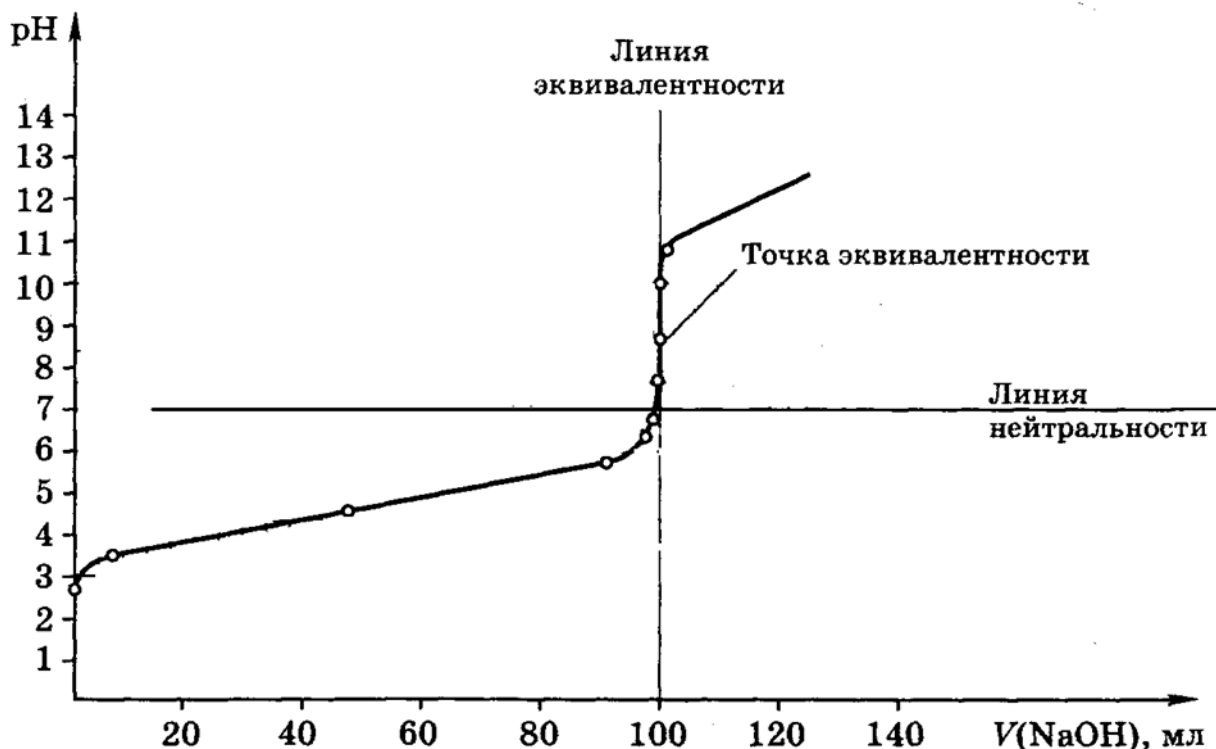


Рис. 4. Кривая титрования 100,0 мл 0,1М раствора уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 0,1 М раствором гидроксида натрия ( $\text{NaOH}$ )

## Расчеты

Расчеты производят по формуле

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

где  $C_1$  – молярная концентрация эквивалента (нормальность) кислоты или щелочи, концентрацию которых нужно определить, моль/л;  $V_1$  – объем раствора кислоты или щелочи, взятый для анализа, мл;  $C_2$  – молярная концентрация эквивалента (нормальность) рабочего раствора щелочи или кислоты соответственно, моль/л;  $V_2$  – объем рабочего раствора щелочи или кислоты, пошедший на титрование, мл.

*Пример.* На титрование 15,0 мл раствора NaOH затрачено 14,2 мл 0,090 н раствора HCl. Определить молярную концентрацию эквивалента (нормальность) раствора NaOH.

Расчет проводят по формуле  $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ , где  $C_1$  – концентрация NaOH, которую нужно определить.

$$C_1 = C_2 \cdot V_2 / V_1,$$

$$C_1 = 14,2 \cdot 0,090 / 15,0 = 0,058 \text{ моль/л.}$$

Нормальность раствора NaOH (молярная концентрация эквивалента) равна 0,058 моль/л.

### **Лабораторная работа № 5. Кислотно-основное титрование. Определение содержания щелочи в растворе**

*Цель работы:* освоить технику и методику титриметрического метода анализа. Определить содержание щелочи в растворе.

*Приборы, посуда и реактивы:*

- 1) тетраборат натрия (бура) –  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.);
- 2) хлороводородная кислота (концентрированная);
- 3) метиловый оранжевый;
- 4) дистиллированная вода;
- 5) весы;
- 6) бюретка;

- 7) мерные колбы емкостью 100 и 250 мл;
- 8) конические колбы;
- 9) пипетки Мора емкостью 20 мл.

Для определения содержания щелочи в растворе рабочим раствором является раствор хлороводородной кислоты HCl, концентрацию которого предварительно устанавливают титрованием этого раствора стандартным раствором тетрабората натрия (буры)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . В качестве индикатора для установления точки эквивалентности правильнее выбрать метиловый оранжевый. Поэтому эта работа состоит из нескольких этапов:

1. Приготовление стандартного раствора тетрабората натрия (буры).
2. Приготовление рабочего раствора хлороводородной кислоты.
3. Стандартизация рабочего раствора хлороводородной кислоты по тетраборату натрия (установление нормальности (титра) HCl).
4. Выполнение контрольной задачи – определение содержания щелочи в растворе.

#### *Выполнение работы*

*1. Приготовление стандартного раствора тетрабората натрия (буры).*

Рассчитайте навеску буры, необходимую для приготовления 250 мл 0,1 н раствора. Молярная масса эквивалента соли ( $M_3$ ) равна молярной массе : 2, т. е.  $381,4 : 2 = 190,7$  г. Для приготовления раствора нужно использовать формулу

$$\tilde{N}_y(\acute{t}) = \frac{m_{\grave{a}-\grave{a}\grave{a}}}{M_y \cdot V_{(\grave{e})}}$$

Масса буры будет равна

$$m_{\text{в-ва}} = C_3 \cdot M_3 \cdot V = 190,7 \cdot 0,1 \cdot 0,25 = 4,7675 \text{ г.}$$

Но отвесить точно вычисленную массу трудно. Поэтому в бюксе с точностью до 0,0002 г взвесьте приблизительно 5 г буры, через воронку пересыпьте буру в колбу и, обмывая воронку, прилейте немного горячей воды. Добившись полного растворения, охладите колбу и доведите объем раствора дистиллированной водой до метки. Навеска буры равна разности массы бюкса с бурой и массы пустого бюкса.

Титр раствора вычисляют как обычно делением навески на объемом раствора

$$T = \frac{m_{\text{навески}}}{V_{\text{раствора}}},$$

$$T_{\text{буры}} = \text{навеска} : 250, \text{ г/мл.}$$

Молярную концентрацию эквивалента (нормальность) находят по формуле

$$C_{\text{э}} = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{э}}}.$$

### *2. Приготовление рабочего раствора хлороводородной кислоты.*

Необходимо приготовить 250 мл приблизительно 0,1 н раствора HCl. Молярная масса эквивалента ( $M_{\text{э}}$ ) HCl равна 36,46 г, поэтому в 250 мл 0,1 н раствора должно содержаться  $36,46 \cdot 0,1 \cdot 0,25 = 0,912$  г.

Далее вычисляют, в каком количестве исходного 34%-го раствора HCl содержится 0,912 г чистой кислоты

34 г HCl содержится в 100 г исходного раствора HCl;

0,912 г HCl содержится в X г исходного раствора HCl.

$$X = (0,912 \cdot 100) : 34 = 2,7 \text{ г.}$$

Но взвешивать кислоту неудобно. Поэтому пересчитывают массу на ее объем, зная плотность кислоты

$$V = m : \rho = 2,7 : 1,17 = 2,3 \text{ мл,}$$

где m – масса кислоты;  $\rho$  – плотность 34%-го раствора.

Отмеривают приблизительно такой объем концентрированной кислоты маленькой мензуркой, разбавляют дистиллированной водой до метки 250 мл и тщательно перемешивают.

### *3. Стандартизация рабочего раствора хлороводородной кислоты по тетраборату натрия (установление нормальности раствора HCl).*

В три конические колбы при помощи пипетки Мора внесите по 20 мл раствора буры, добавьте по 1 капле метилового оранжевого и

титруйте раствором HCl, которым заполнена бюретка, до перехода окраски индикатора из желтой в розовую, каждый раз записывая объем раствора HCl, пошедший на титрование.

Для лучшего определения конечной точки титрования предварительно в конической колбе приготовьте раствор «свидетеля». Для этого в коническую колбу налейте дистиллированную воду в количестве, приблизительно равном объему жидкости, получающемуся в конце титрования. К дистиллированной воде добавьте по 1 капле метилового оранжевого (столько его будет взято для титрования) и HCl. Приготовленный таким образом «свидетель» используйте в качестве образца при титровании, добиваясь, чтобы окраска анализируемого раствора и «свидетеля» была одинаковой.

Если результаты титрования различаются на 0,2 и более, титрование повторите. Если получены сходящиеся результаты, то из трех возьмите среднее

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}.$$

Вычислите молярную концентрацию эквивалента (нормальность) и титр раствора HCl по формулам

$$C_{Э(бурь)} \cdot V_{бурь} = C_{Э(HCl)} \cdot V_{HCl},$$

где  $V_{бурь}$  – объем раствора буры, взятый для титрования (20 мл);  $V_{HCl}$  – средний объем HCl, пошедший на титрование буры;  $C_{Э(бурь)}$  и  $C_{Э(HCl)}$  – соответственно концентрации буры и HCl.

$$C_{Э(HCl)} = \frac{C_{Э(бурь)} \cdot V_{бурь}}{V_{HCl}}, \text{ моль/л};$$

$$T_{HCl} = \frac{C_{Э(HCl)} \cdot M_{Э(HCl)}}{1000}, \text{ г/мл}.$$

#### 4. Определение содержания щелочи в растворе.

Получите у преподавателя мерную колбу емкостью 100 мл, содержащую раствор гидроксида натрия NaOH. Доведите объем раствора дистиллированной водой и тщательно перемешайте.

В три конические колбы внесите по 20 мл раствора NaOH, добавьте по 1 капле метилового оранжевого и титруйте раствором HCl, которым заполнена бюретка, до перехода окраски индикатора из желтой в розовую. Из сходящихся результатов найдите средний объем HCl, пошедший на титрование.

Вычислите молярную концентрацию эквивалента (нормальность) и титр раствора гидроксида натрия по формулам

$$C_{\text{Э(NaOH)}} \cdot V_{\text{NaOH}} = C_{\text{Э(HCl)}} \cdot V_{\text{HCl}},$$

где  $V_{\text{NaOH}}$  – объем раствора NaOH, взятый для титрования (20 мл);  $V_{\text{HCl}}$  – средний объем HCl, пошедший на титрование буры;  $C_{\text{Э(NaOH)}}$  и  $C_{\text{Э(HCl)}}$  – соответственно концентрации NaOH и HCl;

$$C_{\text{Э(NaOH)}} = \frac{C_{\text{Э(HCl)}} \cdot V_{\text{HCl}}}{20}, \text{ моль/л};$$

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{Э(NaOH)}} \cdot M_{\text{Э(NaOH)}}}{1000}, \text{ г/мл}.$$

Рассчитайте массу щелочи (m) в 100 мл анализируемого раствора

$$m = T \cdot 100, \text{ г}.$$

### Контрольные вопросы

1. В чем заключается сущность титриметрического метода анализа? Его достоинства и недостатки.
2. Классификация методов титриметрического анализа.
3. Что такое точка эквивалентности? Как ее определяют?
4. Что такое титр раствора?
5. Что такое стандартные и стандартизированные растворы?
6. Какие растворы называются стандартными, рабочими, титрованными? Требования, предъявляемые к стандартным веществам.
7. На использовании какого закона основаны вычисления в титриметрическом анализе?



8. В чем заключается сущность кислотно-основного титрования? Какие реакции лежат в основе этого метода? Стандартные вещества, используемые в этом методе. Кривые титрования. Применение кислотно-основного титрования.

9. Какие вещества называют кислотно-основными индикаторами? Какие соединения используют в качестве кислотно-основных индикаторов? Чем объясняется выбор индикатора?

10. Опишите сущность и классификацию методов осадительного титрования. Реакции, лежащие в основе методов. Кривые титрования.

11. В чем сущность метода Мора? Каковы условия его применения?

12. На чем основано применение хромата калия в качестве индикатора при титровании хлоридов по методу Мора?

13. В чем заключается сущность комплексонометрического титрования? Индикаторы, применяемые в комплексонометрии. Области применения.

14. В чем заключаются теоретические основы методов окислительно-восстановительного титрования? Классификация методов, индикаторы, стандартизация растворов, применение. Реакции, лежащие в основе методов. Кривые титрования.

15. В чем сущность перманганатометрического титрования? Почему не нужен индикатор при перманганатометрических определениях?

### **3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Все методы количественного анализа основаны на изучении свойств вещества, связанных с концентрацией определенной зависимостью. В так называемых классических методах аналитической химии (гравиметрическом и титриметрическом) в качестве таких свойств используются масса вещества и объем раствора. Однако вещество обладает совокупностью многих свойств: оно может поглощать и излучать свет, подвергаться радиоактивному распаду, проводить электрический ток и т.п. Поэтому классические методы постепенно уступают место инструментальным.

Использование различных физических и физико-химических свойств вещества в аналитических целях лежит в основе физико-химических методов анализа. Эти методы обладают многими существенными достоинствами: высокая чувствительность, которая позволяет легко проводить определения при очень малом содержании компонента, экспрессность, экономичность, универсальность, возможность автоматизации. Все эти достоинства открывают перед физико-химическими методами самые широкие перспективы применения их в производстве, медицине, технике и науке.

Исключительное значение эти методы имеют для решения таких важных задач, как улучшение качества продуктов питания, лекарств, повышение эффективности производства, охрана окружающей среды, очистка питьевых и сточных вод, препаратов, получение продуктов высокой степени чистоты.

#### ***Самые распространенные методы анализа:***

1. Оптические.
2. Электрохимические.
3. Хроматографические.

#### **3.1. Оптические методы анализа**

Оптические методы анализа основаны на измерении эффектов взаимодействия вещества с электромагнитным излучением.

**Электромагнитное излучение представляет собой вид энергии, которая распространяется с огромной скоростью.**

Эта энергия существует в различных формах, из которых наиболее легко распознаются свет и тепло.

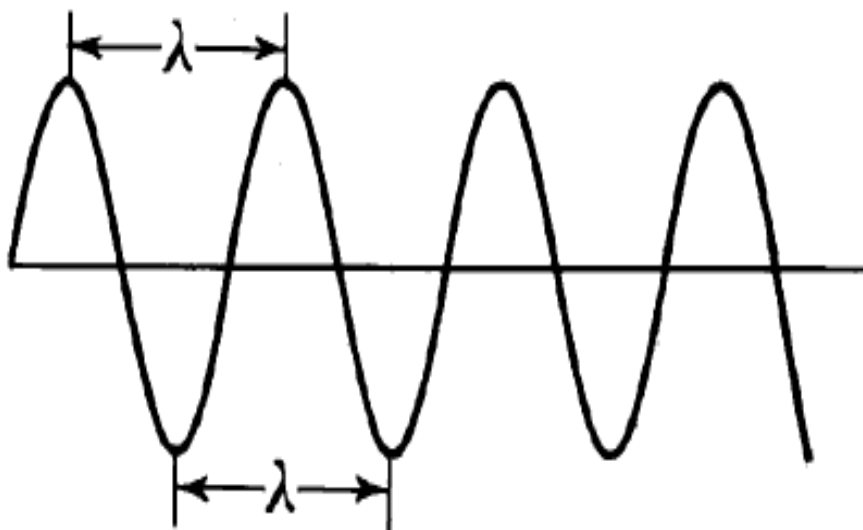
Распространение электромагнитного излучения удобнее представить в виде волнового процесса, характеризующегося такими параметрами, как скорость, частота, длина и амплитуда волны. В отличие от других волновых процессов, например, звука, для передачи электромагнитного излучения не нужна проводящая среда, оно легко распространяется в вакууме.

Но для объяснения явлений, связанных с поглощением или излучением энергии, необходимо представлять излучение и в виде потока дискретных частиц, называемых фотонами.

*Электромагнитное излучение удобно представить в виде электрического силового поля, колеблющегося перпендикулярно направлению распространения волны.*

### **Электромагнитное излучение. Волновые свойства**

1.  $\lambda$  – длина волны – расстояние между двумя последующими максимумами или минимумами волны.



$$\begin{aligned} 1 \text{ нм} &= 10^{-9} \text{ м} \\ 1 \text{ \AA} &= 10^{-10} \text{ м} \\ 1 \text{ мкм} &= 10^{-6} \text{ м} \end{aligned}$$

2.  $P$  – период излучения – время, необходимое для прохождения каждого последующего максимума через фиксированную точку пространства (с).

3.  $\nu$  – частота – число колебаний поля в секунду ( $\Gamma\text{ц}=\text{сек}^{-1}$ ).

$$\nu = 1/P$$

4.  $\sigma$  – волновое число – число волн, приходящихся на 1 см.

$$\sigma = 1/\lambda$$

5.  $S_i$  – скорость распространения – скорость, с которой фронт волны движется через какую-либо среду.

$$S_i = \nu \cdot \lambda \text{ (см/сек)}$$

$$S_{\text{вак}} \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ (см/сек)}$$

6.  $\Phi$  – мощность излучения – энергия потока, падающего на данную поверхность за 1 с.

$$\Phi = \Delta E / \Delta t \text{ (Вт)}.$$

$I$  – интенсивность (мощность, приходящаяся на единицу телесного угла).

### **Электромагнитное излучение Дискретные свойства**

$E$  – энергия излучения (Дж или Ккал).

$$E = h \cdot \nu,$$

$$1 \text{ кал} \approx 4,2 \text{ Дж},$$

$h$  – постоянная Планка.

$$h = 6,63 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с} = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}.$$

Выражая  $\nu$  через  $\lambda$  и  $\sigma$ ,

$$E = h \cdot S_i / \lambda = h \cdot S_i \cdot \sigma.$$

**В зависимости от длины волны в электромагнитном спектре выделяют области:**

- радиоволны – (длинные волны  $\lambda = 1 \text{ км} - 10 \text{ км}$ , ультракороткие волны  $\lambda < 10 \text{ м}$ );
- инфракрасное излучение (ИК-) – ( $\lambda = 2 \text{ мм} - 760 \text{ нм}$ );
- видимое – ( $\lambda = 760 - 400 \text{ нм}$ ) [красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синий, фиолетовый];
- ультрафиолетовое (УФ-) – ( $\lambda = 400 - 10 \text{ нм}$ );
- рентгеновское (R-излучение) – ( $\lambda = 10^{-2} - 10^{-10} \text{ нм}$ );
- гамма-излучение ( $\gamma$ -излучение) – ( $\lambda = 10^{-2} - 10^{-4} \text{ нм}$ ).

### **Спектры атомов и их характеристики**

Каждый атом имеет свой неповторимый набор энергетических состояний (рис. 5). Переходы между этими состояниями приводят к возникновению спектра, который характерен для данного сорта атомов. Спектры атомов состоят из отдельно стоящих линий, поэтому они называются линейными или дискретными. Каждая спектральная линия есть результат изменения состояния атома. Состояние атома, энергия которого минимальна, называется основным. Остальные состояния называются возбужденными. Время жизни атома в возбужденном состоянии составляет  $\approx 10^{-8} \text{ с}$ .

При переходе атома из возбужденного состояния в основное избыточная часть энергии излучается в виде кванта света. Такой процесс происходит самопроизвольно, так как атом переходит в состояние с меньшей энергией. Переход с основного состояния в возбужденное не может быть самопроизвольным, он может идти только вследствие внешнего воздействия. При этом квант света поглощается. Энергия атома увеличивается.

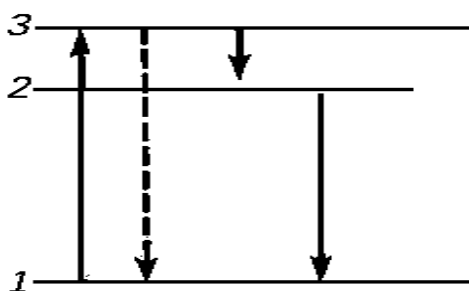


Рис. 5. Схема квантовых переходов: 1 – основной энергетический уровень; 2 – уровень излучения; 3 – уровень возбуждения

Любое вещество способно испускать или поглощать лучи определенной длины волны и определенной энергии. Эта энергия зависит от строения атома или молекулы вещества. В видимой и ультрафиолетовой области спектра поглощение или испускание энергии связано с переходами электронов с одних орбиталей на другие (рис. 6).

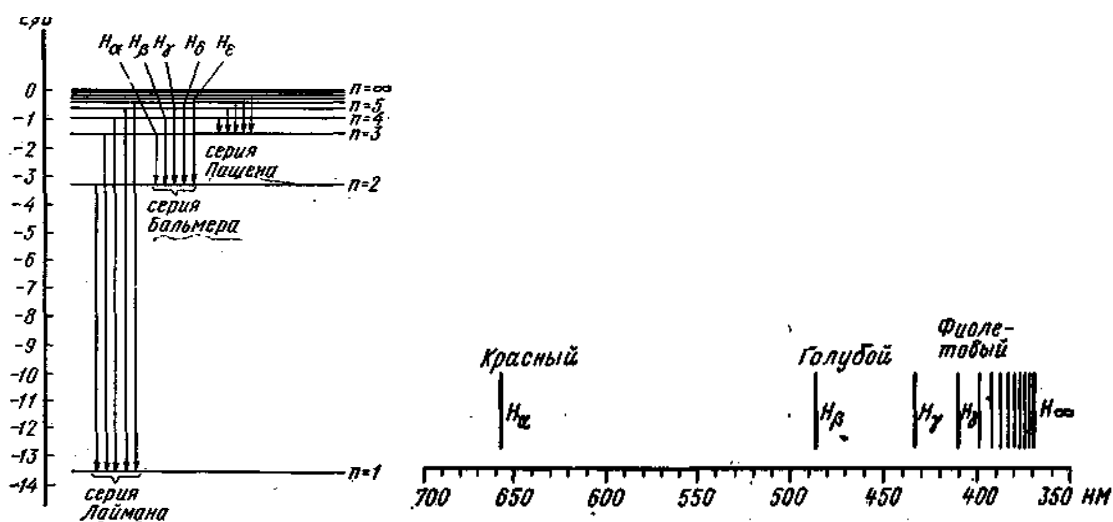


Рис. 6. Квантовые переходы и соответствующие им спектральные линии

В случае испускания атомами квантов света получаются спектры испускания (в спектре появляются светлые линии – спектральные максимумы. В случае поглощения квантов света – спектры поглощения (в спектре появляются темные линии поглощения – спектральные минимумы).

Спектральные линии, возникающие при переходе в основное состояние (спектры испускания), или из основного на возбужденное (спектры поглощения), называются резонансными. Если они расположены в УФ- или видимой областях спектра, то спектр называется оптическим.

Все химические соединения взаимодействуют с электромагнитным излучением, уменьшая интенсивность потока излучения.

**Методы, основанные на измерении уменьшения (ослабления) интенсивности излучения, прошедшего через анализируемое вещество, называются методами абсорбционной спектроскопии.**

Различают:

1. Молекулярный абсорбционный анализ – поглощение излучения молекулами или ионами.
2. Атомно-абсорбционный – поглощение излучения возбужденными атомами.

## Классификация оптических методов анализа

**1. По изучаемым объектам:** атомный и молекулярный спектральный анализ.

**2. По характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом:**

*Атомно-абсорбционный анализ* – измерение поглощения монохроматического излучения атомами определяемого вещества в газовой фазе после атомизации вещества.

*Молекулярный абсорбционный анализ* – измерение светопоглощения молекулами или ионами изучаемого вещества.

*Эмиссионный спектральный анализ* – измерение интенсивности света, излучаемого веществом (чаще всего – атомами или ионами) при его энергетическом возбуждении, например, в плазме электрического разряда.

*Эмиссионная фотометрия пламени* – измерение интенсивности испускания видимых, УФ-, рентгеновских лучей атомами, возбужденными в пламени.

*Люминесцентный анализ* – измерение интенсивности излучения веществом под воздействием различных видов возбуждения.

*Спектральный анализ с использованием эффекта комбинационного рассеяния света* – измерение интенсивности излучения при явлении комбинационного рассеяния света.

*Нефелометрический анализ* – измерение рассеивания света частицами дисперсной системы.

*Турбидиметрический анализ* – измерение ослабления интенсивности излучения (поглощение) при его прохождении через дисперсную среду.

*Рефрактометрический анализ* – измерение показателей преломления при прохождении света через границу раздела прозрачных сред.

*Поляриметрический анализ* – измерение величины оптического вращения (угла вращения плоскости поляризации света) оптически активными веществами.

В аналитической химии используются и некоторые другие оптические методы анализа: рентгеноэлектронная спектроскопия; гамма-резонансная спектроскопия; электронный парамагнитный резонанс; ядерный магнитный резонанс и т.д.

### **3. По области используемого электромагнитного спектра:**

1. *Спектроскопия (спектрофотометрия)*. Используется в ближней ультрафиолетовой (УФ-) области – в интервале длин волн 200–400 нм и в видимой области – в интервале длин волн 400–760 нм.

2. *Инфракрасная спектроскопия*, изучающая участок электромагнитного спектра в интервале 0,76–1000 мкм (1 мкм =  $10^{-6}$  м).

Реже используются *рентгеновская спектроскопия* (изучает рентгеновские спектры); *микроволновая спектроскопия*, изучающая электромагнитное излучение с длинами волн от  $10^{-1}$  до 10 см.

### **4. По природе энергетических переходов:**

*Электронные спектры*. Возникают при изменении энергии электронных состояний частиц (атомов, ионов, радикалов, молекул, кристаллов).

*Колебательные спектры*. Охватывают ИК-область и спектры комбинационного рассеяния света. Колебательные спектры возникают при изменении энергии колебательных состояний частиц (двух- и многоатомных ионов, радикалов, молекул, а также жидких и твердых фаз).

*Вращательные спектры*. Охватывают дальнюю ИК- и микроволновую область электромагнитного излучения. Возникают при изменении энергии вращательных состояний молекул, двух- и многоатомных ионов-радикалов.

## **Контрольные вопросы**

1. Дайте определения и поясните следующие термины: спектр, интенсивность излучения, длина волны, волновое число, спектральная ширина полосы, фотон, поглощение, испускание, основное состояние, возбужденное состояние.

2. Дайте классификацию оптических методов анализа (по изучаемым объектам, характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом, используемой области электромагнитного спектра, природе энергетических переходов).

3. На каком принципе основаны спектральные методы анализа?

4. Какова природа и происхождение атомных эмиссионных спектров? Почему атомные спектры имеют линейчатый характер?

5. Чем характеризуется энергетическое состояние электронов и атома в целом?



### 3.1.1. Рефрактометрический метод анализа

Рефрактометрический анализ основан на измерении показателя преломления (рефракции) света при прохождении его через границу раздела прозрачных сред, по которому судят о природе вещества, его чистоте или содержании в растворах.

Рефракция – это явление преломления луча света на границе раздела двух сред, различных по плотности. Количественно рефракцию оценивают по углу или показателю преломления света. Рефрактометрический метод анализа – это метод, основанный на зависимости показателя преломления света от состава системы, т.е. концентрации компонента в растворе.

Рефрактометрия основана на измерении относительных показателей преломления веществ. Отношение синуса угла падения ( $\alpha$ ) к синусу угла преломления ( $\beta$ ) называют относительным показателем преломления ( $\eta$ ) второго вещества по отношению к первому

$$\eta = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \cdot$$

Показатель преломления зависит от природы, плотности и концентрации веществ, типа растворителя, температуры и других факторов. Каждая среда имеет постоянный показатель преломления и, следовательно, отношение синусов углов также является постоянной величиной. Для жидкостей и твердых тел  $\eta$  обычно определяют относительно воздуха, а для газов – относительно вакуума. Если в качестве сред используется не воздух, а любые другие среды, то каждая из них описывается своим показателем и предельным углом преломления.

Значения  $\eta$  зависят от длины волны света ( $\lambda$ ) и температуры, которые указывают соответственно в подстрочном и надстрочном индексах. Например, показатель преломления при 20°C для D-линии спектра натрия ( $\lambda = 589$  нм) -  $\eta_D^{20}$  или  $\eta_{589}^{20}$ .

Показатель преломления при прочих постоянных условиях связан прямой пропорциональной зависимостью с концентрацией компонента в растворе и его измерение широко используется в количественном анализе.

## Лабораторная работа № 6. Определение содержания сахарозы в растворах

*Цель работы:* освоить навыки работы на рефрактометре и определить содержание сахарозы в растворах и некоторых напитках.

*Приборы, посуда и реактивы:*

- 1) технoхимические весы;
- 2) рефрактометр ИРФ-464;
- 3) мерные колбы вместимостью 50 мл – 5 шт.;
- 4) стаканчики вместимостью 50 мл – 2 шт.;
- 5) пипетки медицинские – 2 шт.;
- 6) фильтровальная бумага;
- 7) дистиллированная вода;
- 8) сахароза.

*Выполнение работы*

*1. Приготовление стандартных растворов сахарозы.* На технoхимических весах возьмите навески сахарозы 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 г. Навески количественно перенесите в мерные колбы, растворите в небольшом количестве дистиллированной воды, доведите раствор до метки и тщательно перемешайте.

*2. Подготовка прибора к работе.* Два раза промойте рабочие поверхности призм дистиллированной водой. Для этого нанесите каплю воды пипеткой, тщательно высушите поверхность призм фильтровальной бумагой. Проверьте правильность установки шкалы. Нанесите на измерительную призму 2–3 капли дистиллированной воды, осторожно опустите на нее осветительную призму. Через окуляр наблюдайте появление равномерно освещенного поля. Поворачивая маховичок, найдите границу раздела света и тени и снимите показания по шкале показателей преломления (дистиллированная вода  $n_0^{20} = 1,3330$ ). Осушите рабочие поверхности призм фильтровальной бумагой.

*3. Измерение показателей преломления.* Определите показатель преломления для каждого из приготовленных растворов. Для этого нанесите каплю раствора пипеткой на поверхность призмы и снимите отсчет по шкале показателей преломления. Данные измерений занесите в таблицу.

## Зависимость показателя преломления от концентрации сахарозы

Номер	Навеска, г	Концентрация раствора,		Показатель преломления, $\eta$
		г/л	процент	
1	1	20	2	
2	2	40	4	
3	3	60	6	
4	4	80	8	
5	5	100	10	
6	к/з			

4. *Построение градуировочного графика.* По данным таблицы постройте градуировочный график зависимости показателя преломления от концентрации сахарозы в растворе. График обработайте методом наименьших квадратов.

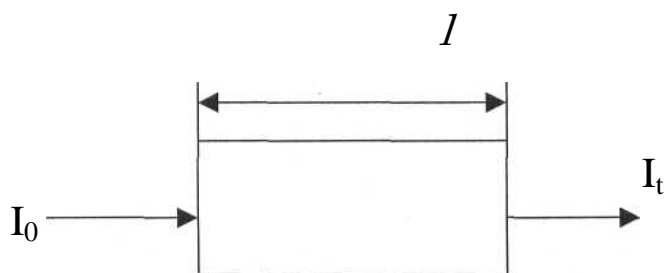
5. *Выполнение контрольной задачи.* Получите у лаборанта раствор контрольной задачи. Одну каплю исследуемого раствора нанесите пипеткой на поверхность призмы и снимите отсчет по шкале показателей преломления. Содержание сахарозы в исследуемом растворе найти по градуировочному графику.

### Контрольные вопросы

1. На чем основан рефрактометрический метод анализа?
2. Что такое относительный показатель преломления?
3. От каких факторов зависит показатель преломления?
4. Как определить концентрацию компонента в растворе рефрактометрическим методом, используя градуировочный график?

### 3.1.2. Фотозлектроколориметрический метод анализа (фотометрия)

**Фотозлектроколориметрия** основана на поглощении света определяемым веществом в видимой области спектра (400–760 нм). Используется для определения ионов в окрашенных растворах, поглощающих электромагнитное излучение в УФ-, видимой и ближней ИК- областях спектра.



Поток света с интенсивностью  $I_0$ , проходящий через светопоглощающий раствор с толщиной  $l$ , рассеивается, преломляется, но большая его часть поглощается; из раствора выходит поток  $I_t$ , интенсивность которого меньше  $I_0$ . При прохождении монохроматического излучения через раствор, содержащий поглощающее вещество, поток излучения ослабляется тем сильнее, чем больше энергии поглощают частицы этого вещества.

Понижение  $I$  зависит от концентрации вещества и длины пути, проходимого излучением (толщины слоя).

Эта зависимость выражается законом **Бугера-Ламберта-Бера** (основным законом светопоглощения).

**Количество электромагнитного излучения, поглощенное раствором, пропорционально концентрации поглощающих частиц и толщине слоя**

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

Величина  $\lg(I_t/I_0)$  называется абсорбцией или оптической плотностью ( $A$ ). Тогда основной закон светопоглощения принимает форму:

$$A = k \cdot l \cdot C.$$

Если концентрация раствора выражена в моль/л, а толщина поглощающего слоя в см, то коэффициент  $k = \varepsilon$ , и основной закон светопоглощения принимает вид:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C,$$

где  $\varepsilon$  – молярный коэффициент светопоглощения, л/(моль·см).

*Молярный коэффициент светопоглощения* является мерой чувствительности фотометрических методов. Чем больше  $\varepsilon$ , тем выше чувствительность метода, тем меньшую концентрацию вещества можно определить.

*Физический смысл  $\varepsilon$* : при  $C = 1$  моль/л и толщине слоя  $l = 1$  см  $\varepsilon = A$ .

*Фотометрический анализ состоит из следующих стадий:*

- Переведение анализируемого вещества в раствор и отделение при необходимости мешающих компонентов.

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

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

- Изучают зависимость оптической плотности от длины волны. По максимальному светопоглощению выбирают оптимальную длину волны фотометрических измерений.

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

- Выбирают интервал концентраций, при которых соблюдается закон Бугера-Ламберта-Бера. Для раствора с минимальной концентрацией, помещенного в выбранную кювету, величина  $A$  должна быть не менее 0,1; для раствора с максимальной концентрацией  $A < 0,8$ . Растворы, не удовлетворяющие таким требованиям, исключают из серии стандартных.

- Измеряют оптическую плотность стандартных растворов и строят градуировочный график (зависимость  $A$  от  $C$ ).

- В идентичных условиях измеряют оптическую плотность анализируемого раствора и по градуировочному графику находят концентрацию определяемого вещества в растворе. Измерения выполняют на фотоэлектроколориметре. Измеряемые величины - оптическая плотность  $A$  и светопропускание  $T$ , %, связаны соотношением

$$A = - \lg T.$$

## Лабораторная работа №7. Фотоколориметрическое определение хрома в хромате калия

*Цель работы:* освоить приемы работы на фотоэлектроколориметре на примере определения содержания хрома в хромате калия.

*Приборы, посуда и реактивы:*

- 1) фотоэлектроколориметр КФК-2 с набором кювет;
- 2) стандартный раствор хромата калия - 1мл раствора содержит  $6 \cdot 10^{-4}$  грамма хрома, (навеску  $K_2CrO_4$  массой 2,2384 г растворить в мерной колбе вместимостью 1литр);
- 3) мерные колбы вместимостью 50 мл - 5 шт.;
- 4) бюретка вместимостью 25 мл.

*Выполнение работы:*

1. *Подготовка к работе.* Включите прибор и прогрейте его в течение 15 минут.

2. *Изучение спектральной характеристики раствора.* В мерную колбу из бюретки добавьте 3 мл стандартного раствора хромата калия, доведите раствор дистиллированной водой до метки и тщательно перемешайте. Одну кювету заполните анализируемым раствором, другую – раствором сравнения, которым в данном случае является дистиллированная вода. Кюветы необходимо предварительно ополоснуть исследуемым раствором и раствором сравнения и заполнять только до метки. С внешней стороны кюветы фильтровальной бумагой тщательно протрите грани, через которые проходит световой поток. Измерьте оптическую плотность окрашенного раствора с различными светофильтрами. Результаты измерений запишите в таблицу.

Изучение спектральной характеристики раствора  $K_2CrO_4$

Длина волны $\lambda$ , нм	440	490	540	590	670	750
Оптическая плотность А						
Цвет светофильтра						

Постройте график зависимости оптической плотности от длины волны  $A = f(\lambda)$  и выберите светофильтр. Оптимальной является длина волны, при которой свет максимально поглощается раствором.

3. *Выбор длины кюветы.* Растворы, приготовленные в предыдущем опыте, используйте для изучения зависимости оптической плотности от толщины поглощающего слоя. Для этого измерьте оптическую плотность окрашенного раствора при выбранном светофильтре поочередно в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1, 2, 3 и 5 см. Измерения проводите относительно раствора сравнения, который помещают в кюветы с такой же толщиной слоя. Результаты измерений занесите в таблицу.

Зависимость оптической плотности от толщины поглощающего слоя

Толщина слоя, см				
Оптическая плотность А				

По полученным данным постройте график зависимости оптической плотности от толщины поглощающего слоя  $A=f(l)$ . Выбирайте оптимальную кювету, в которой оптическая плотность раствора максимальна, но не превышает 0,8.

4. *Построение градуировочного графика.* Приготовьте серию стандартных растворов. Для этого из бюретки в 5 мерных колб внесите 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора хромата калия, доведите раствор дистиллированной водой до метки и тщательно перемешайте. Измерьте оптическую плотность стандартных растворов и результаты занесите в таблицу.

Постройте градуировочный график в координатах  $A - C_{Cr^{6+}}$  г/мл. График обработайте методом наименьших квадратов.

Зависимость оптической плотности от концентрации  $K_2CrO_4$

Концентрация $Cr^{6+}$ , г/мл	А
$1,2 \cdot 10^{-5}$	
$2,4 \cdot 10^{-5}$	
$3,6 \cdot 10^{-5}$	
$4,8 \cdot 10^{-5}$	
$6,0 \cdot 10^{-5}$	

5. *Выполнение контрольной задачи.* Получите у лаборанта раствор задачи в мерной колбе на 50 мл, доведите раствор до метки и тщательно перемешайте. Измерьте оптическую плотность контрольного раствора в тех же условиях, что и при построении градуировочного графика.

Определите по градуировочному графику концентрацию  $\text{Cr}^{6+}$  в контрольном растворе. По результатам 3-х параллельных измерений проведите статистическую обработку результатов анализа.

### **Контрольные вопросы**

1. В чем сущность фотометрического метода анализа?
2. Что такое раствор сравнения в фотометрическом анализе? Каков его состав и назначение?
3. Приведите математическое выражение закона Бугера-Ламберта-Бера. Что служит критерием соблюдения основного закона светопоглощения? Какие причины вызывают отклонения от этого закона?
4. Каковы оптимальные интервалы измерения величин пропускания и оптической плотности? Чем они определяются?
5. Как выбрать оптимальную длину волны для проведения фотометрического анализа, если в спектре поглощения наблюдается несколько максимумов?
6. Какие методы используют для определения концентрации окрашенных растворов?
7. На чем основан метод фотометрического титрования? Приведите примеры кривых фотометрического титрования.



### 3.2. Электрохимические методы анализа

*К электрохимическим методам анализа относятся методы, основанные на измерении электрических параметров анализируемых систем (количества электричества, прошедшего через раствор; силы предельного диффузионного тока; электропроводности электролита; потенциала электрода, погруженного в исследуемый раствор, и др.), изменяющихся в результате определенных реакций.*

#### Классификация электрохимических методов анализа

##### 1. По способу выполнения:

*Прямые* (ионометрия, кулонометрия, потенциометрия, полярография и др.).

*Косвенные* (титриметрия с электрохимическими методами индикации).

*Инверсионные* (инверсионная вольтамперометрия и др.).

##### 2. По количеству вещества, участвующего в электродном процессе:

*Все вещество участвует в электродном процессе* (электрогравиметрия, прямая кулонометрия и др.).

*Лишь незначительная доля вещества подвергается электропревращению* (полярография, вольтамперометрия, прямая потенциометрия).

##### 3. По измеряемому электрохимическому параметру

Таблица 3

#### Классификация электрохимических методов анализа

Наименование метода	Функциональная зависимость	Измеряемый параметр	Разновидность
1	2	3	4
Потенциометрия	$E=f(a)$	Э.д.с. гальванического элемента, состоящего из индикаторного электрода и электрода сравнения	Прямая потенциометрия; потенциометрическое титрование
Электрогравиметрия	$Q=f(m)$	Масса вещества, выделившегося на электроде	Классический электроанализ; внутренний электролиз

1	2	3	4
Кулонометрия	$Q=f(c)$	Количество электричества	Прямая кулонометрия; кулонометрическое титрование
Кондуктометрия	$\lambda=f(m)$	Электропроводность	Прямая кондуктометрия; кондуктометрическое титрование
Вольтамперометрия	$I=f(E)$ $I=f(C)$ при $E=const$	Предельный ток	Полярография (Hg капающий электрод); амперометрия, амперометрическое титрование

### *Потенциометрический метод анализа*

Потенциометрия основана на измерении потенциала, возникающего между электродом и раствором (или, точнее, Э.Д.С. гальванического элемента), величина которого зависит от количества (концентрации) или качества (природы) определяемого компонента. Такой электрод называют индикаторным. Таким образом, потенциал электрода в потенциометрии – аналитический сигнал.

Выделяют две группы методов потенциометрии, различающиеся природой используемых индикаторных электродов и электрохимической реакцией на них:

1. *Редоксметрия* (классическая потенциометрия) с использованием электродов с электронным типом проводимости. Возникающий при этом потенциал подчиняется уравнению *Нернста*

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}},$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль;  $T$  – температура, К;  $F$  – число Фарадея, 96500 Кл/моль;  $n$  – число электронов, участвующих в редокс-процессе;  $a_{Me^{n+}}$  – активность потенциалопределяющих ионов.

Электрохимическая реакция, протекающая на электроде



Частный случай редоксметрии – потенциометрическое титрование.

2. *Ионометрия* – разновидность потенциометрии, где в качестве индикаторных электродов используются электроды с ионным типом проводимости – мембранные ионселективные электроды (ИСЭ), потенциал которых возникает вследствие обмена ионами мембраны с раствором и подчиняется уравнению *Никольского*

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln (a_i - K_{ij} \cdot a_j),$$

где  $E^0$  – условный стандартный потенциал;  $a_i$  – активность определяемых ионов  $i$ ;  $a_j$  – активность мешающих  $j$ -ионов;  $K_{ij}$  – коэффициент селективности.

Знак «+» ставится при расчетах потенциалов катионоселективных электродов, знак «-» – анионоселективных.

Метод характеризуется сравнительно невысокой точностью определения. Потенциал измеряется на приборах с точностью  $\pm 1$  мВ, что соответствует погрешности определения концентрации однозарядных ионов  $\pm 4\%$ .

Концентрации многозарядных ионов определяются с еще большими погрешностями. Другим ограничением является пропорциональность величины потенциала логарифму активности, а не концентрации, переход к концентрации затруднителен. Существующие приемы ионометрических измерений направлены на преодоление указанных ограничений.

### **Электроды в потенциометрии**

В потенциометрии используют электроды двух типов:

1. *Электроды сравнения* – полуэлементы, потенциалы которых известны, постоянны и не зависят от состава изучаемого раствора.

2. *Индикаторные электроды* – полуэлементы, потенциалы которых зависят от активности (концентрации) определяемого компонента. Используются в сочетании с электродами сравнения. Применяются для измерения обратимых потенциалов исследуемых электродных реакций.

### **Электроды сравнения**

*Водородный электрод* – универсальный электрод сравнения. Представляет собой равновесную систему, состоящую из платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью, погруженной в раствор, насыщенный водородом и содержащий ионы водорода. По международному соглашению принято считать потенциал с.в.э. при любой  $t^\circ\text{C}$

равным 0 и относительно него выражать стандартные потенциалы других систем.

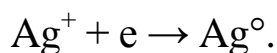
В качестве электродов сравнения могут выступать хлоридсеребряный (рассмотрен ниже), каломельный и другие.

### Индикаторные электроды

Согласно электрохимическим реакциям электроды, используемые в потенциометрии, различают по роду.

1. *Электрод первого рода* используют при измерении потенциала в качестве индикаторных. Электрод 1-го рода обратимы относительно собственных ионов, а его потенциал – функция активности этих ионов в растворе. Например, серебряный электрод (х.с.э.):  $\text{Ag}|\text{Ag}^+$  (рис. 7):

Электрохимическая реакция



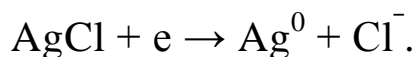
Электрод активен и сам принимает участие в обмене электрона. Потенциал такого электрода подчиняется уравнению Нернста

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{Ag}^+}.$$

К этой группе электродов относят и индифферентные электроды, например, платиновый. Платина в раствор ионов не предоставляет, а выступает лишь переносчиком электронов от окислителя к восстановителю в растворе.

2. *Электрод 2-го рода* – это металл, находящийся в равновесии с его малорастворимой солью. Например, хлоридсеребряный электрод  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ .

Электрохимическая реакция



Потенциал такого электрода зависит от активности аниона соли, хотя сами анионы при этом не окисляются и не восстанавливаются

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-} = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

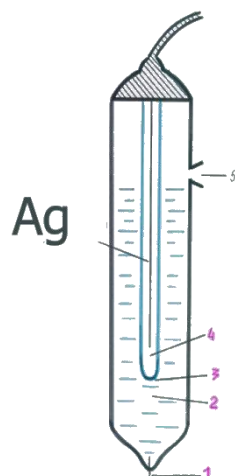


Рис. 7. Хлоридсеребряный электрод сравнения: 1 – асбестовое волокно, обеспечивающее контакт с анализируемым раствором; 2 – внешний раствор KCl (насыщенный); 3 – отверстие для контакта; 4 – внутренний раствор KCl (насыщенный); 5 – отверстие для ввода раствора KCl

Потенциалы электродов 2-го рода хорошо воспроизводимы и устойчивы. Такие электроды чаще используют в качестве электродов сравнения.

Электроды 2-го рода используют и как индикаторные для определения концентрации собственных ионов. При 25° С потенциал х.с.э.  $E = 0,222$  В по отношению к водородному электроду

$$E_{Ag^+ / Ag} = E_{Ag^+ / Ag}^0 + 0,059 \frac{np_{AgCl}}{a_{Cl^-}}.$$

3. *Ионселективные (мембранные)* – сенсоры (чувствительные элементы), потенциал которых линейно зависит от  $\lg a$  определяемого иона. Среди таких электродов наиболее часто используется стеклянный электрод (рис. 8).

Высокое содержание  $Na^+$  в мембране способствует обмену между ионами  $Na^+$  из мембраны и  $H^+$  из раствора.

*Потенциал стеклянного электрода* зависит от активности ионов  $H^+$  в растворе и определяется

$$E = K - 0,059 \text{ рН} ,$$

где  $K$  – константа, зависящая от сорта стекла и устройства электрода.

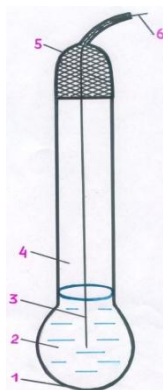


Рис. 8. Устройство стеклянного электрода: 1 – тонкая рН-чувствительная стеклянная мембрана; 2 – 0,1-й раствор HCl); 3 – внутренний электрод: серебряная проволока, покрытая труднорастворимой солью AgCl; 4 – стеклянная трубка; 5 – изоляция, 6 – токоотвод

### Прямая потенциометрия

Прямая потенциометрия основана на применении уравнения Нернста для определения концентрации (активности) по экспериментально установленному потенциалу электрода.

В ионометрии в качестве индикаторных применяют обычно мембранные ионселективные электроды, потенциал которых зависит от концентрации определяемых ионов. Электродами сравнения служат электроды II рода (например, хлорсеребряный).

*Концентрацию определяемых ионов находят одним из методов количественного анализа:*

1. Метод градуировочного графика  $E = f(C)$ .
2. Метод добавок (анализ сложных по составу и сильно разбавленных растворов).
3. Метод градуировки электрода по растворам с точно известной концентрацией определяемых ионов (буферные растворы) – ионометрия.

#### Метод градуировочного графика

1. Для построения градуировочного графика в координатах  $E - \lg C_M$  ( $E - pC_M$ ) измеряют Э.Д.С. элемента при нескольких концентрациях определяемого иона и постоянной ионной силе.
2. Определяют Э.Д.С., помещая индикаторный электрод в анализируемый раствор.
3. По величине Э.Д.С. и градуировочному графику находят концентрацию определяемого компонента в растворе.

#### Потенциометрическое титрование

В основе метода лежит вариант классического титрования, но не с индикаторной, а с потенциометрической индикацией точки эквивалентности с помощью индикаторного и вспомогательного электродов.

Гальванический элемент, составленный из индикаторного ион-селективного электрода и вспомогательного хлоридсеребряного электрода сравнения, может быть представлен схемой:

Ag, AgCl, KCl	Исследуемый раствор	Мембрана	Стандартный раствор	KCl, AgCl, Ag
Вспомогательный электрод				Вспомогательный электрод

Ионселективный электрод

Потенциометрическая ячейка для измерения потенциала с ион-селективным электродом в качестве индикаторного представлена на рис. 9.

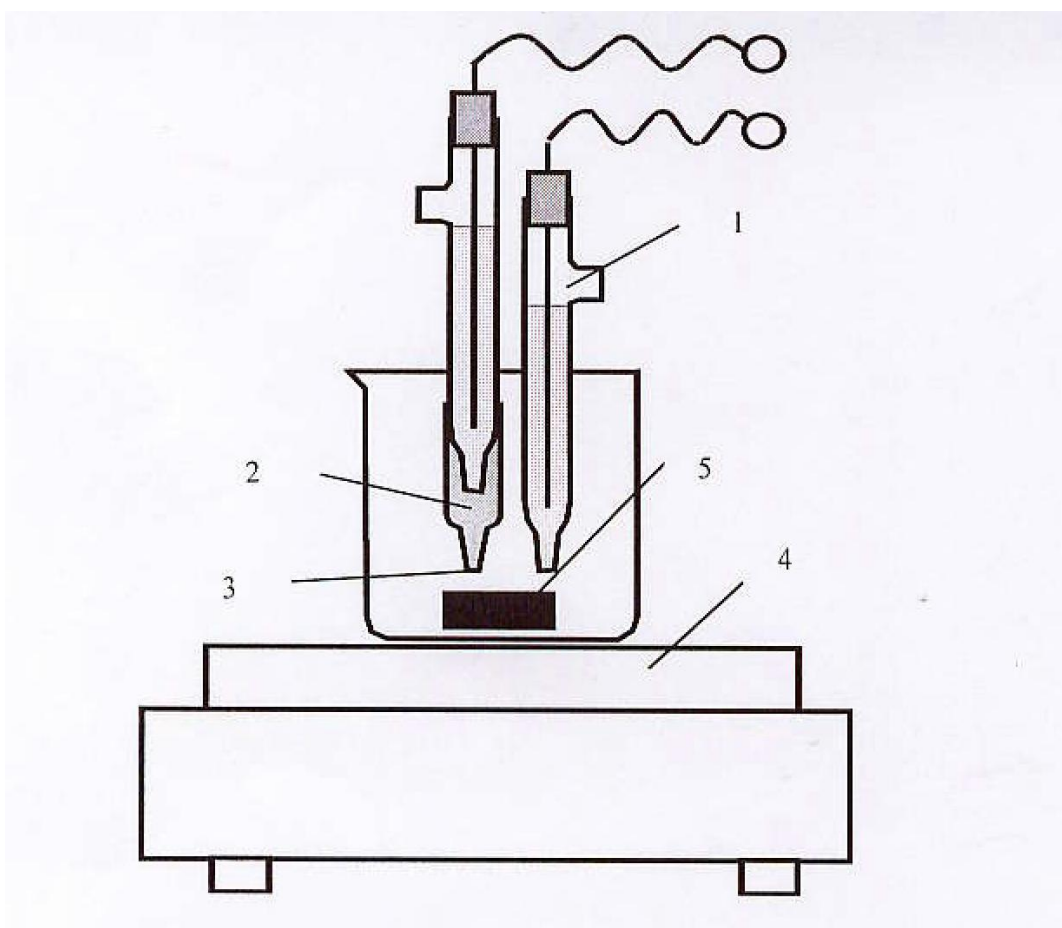
#### *Методика потенциометрического титрования*

В стакан для титрования емкостью 50–100 мл переносят пипеткой аликвотную часть испытуемого раствора. Прибавляют необходимые реагенты и погружают в раствор электроды. Если уровень раствора мал и электроды недостаточно погружены в раствор, добавляют нужное количество воды (или другого растворителя), включают мешалку и титруют, записывая показания прибора. Целесообразно первое титрование выполнить ориентировочно, прибавляя титрант порциями по 1–2 мл.

Результаты измерений помещают в таблицу, где наряду с исходными данными вносят и данные для расчетов по дифференциальным кривым.

Результаты потенциометрического титрования

V, мл	E, мВ	$\Delta V_i$	$\Delta E_i$	$\frac{\Delta E_i}{\Delta V_i}$	$\Delta^2 E = \Delta E_{i+1} - \Delta E_i$	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} \cdot 10^{-2}$
1	2	3	4	5	6	7



*Рис. 9. Схема установки для измерения потенциала с ионселективным электродом: 1 – вспомогательный электрод ЭВЛ-1МЗ; 2 – наконечник ионселективного электрода; 3 – жидкая мембрана; 4 – магнитная мешалка; 5 – магнит*

Для построения интегральной кривой используются данные столбцов 1 и 2, для построения дифференциальной кривой - столбцов 1 и 5, для построения кривой второй производной – столбцов 1 и 7.

Построив график зависимости  $E$  от объема титранта, находят положение скачка титрования и при повторном титровании вначале добавляют титрант относительно большими порциями (2–5 мл), а вблизи скачка титрант добавляют по 0,1–0,05 мл или даже по одной капле. Точке эквивалентности соответствует область максимального скачка потенциала, максимум первой производной от потенциала по объему титранта или момент резкого падения второй производной. Графическое нахождение точки эквивалентности показано на рис. 10.

Расчет результатов потенциометрического титрования проводят так же, как в классической титриметрии.



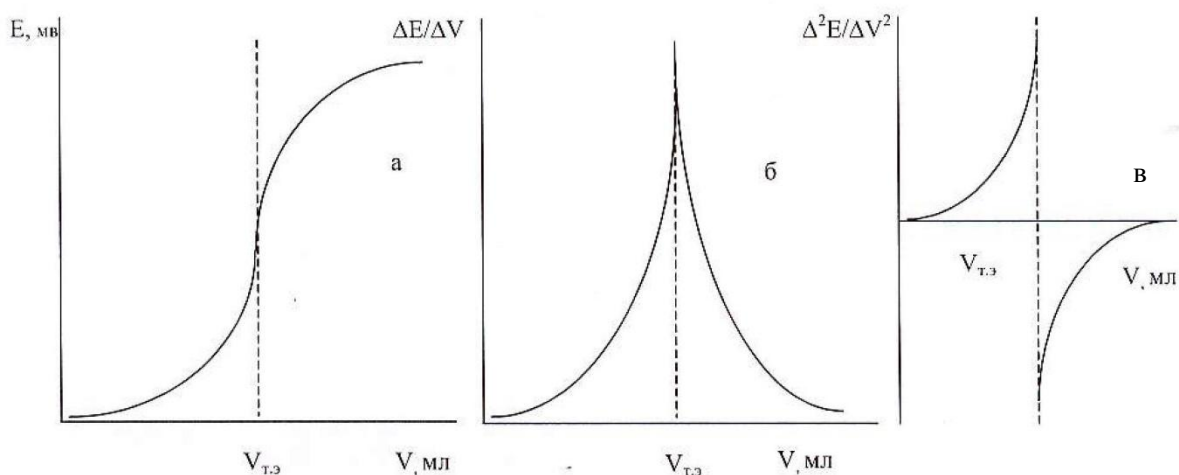


Рис. 10. Нахождение эквивалентного объема титранта по кривым потенциометрического титрования: а – интегральная кривая титрования; б – график первой производной от потенциала по объему; в – график второй производной

### Лабораторная работа № 8. Определение концентрации хлороводородной кислоты

*Цель работы:* освоить методику потенциометрического титрования. Определение основано на титровании водного раствора хлороводородной кислоты раствором щелочи с потенциометрической индикацией точки эквивалентности.

В основе метода лежит кислотно-основное равновесие



Для обнаружения точки эквивалентности в качестве индикаторного электрода используют стеклянный электрод, обратимый относительно ионов водорода.

*Приборы, посуда и реактивы:*

- 1) иономер ЭВ-74;
- 2) стеклянный электрод типа ЭСЛ 63-07;
- 3) хлоридсеребряный электрод типа ЭВЛ-1МЗ;
- 4) бюретка вместимостью 25 мл;
- 5) мерные пипетки вместимостью 10 мл, 20 мл;
- 6) сосуд для титрования;
- 7) гидроксид натрия, 0,1 н раствор;
- 8) анализируемый раствор хлороводородной кислоты;
- 9) магнитная мешалка.

### Выполнение работы

Бюретку заполните раствором NaOH. В ячейку для титрования пипеткой отберите пробу анализируемого раствора HCl (10 мл), опустите в раствор электроды – стеклянный и хлоридсеребряный. Направьте «носик» бюретки в ячейку так, чтобы титрант попадал строго в титруемый раствор. В соответствии с инструкцией настройте иономер: переключатель «Род работ» должен находиться в положении рН, а переключатель температуры – на значении, соответствующем температуре раствора. Приступайте к титрованию, выполняя первый опыт ориентировочно для нахождения области рН, в которой проявляется скачок потенциала. Значения рН измеряйте по шкале в широком диапазоне от 1 до 14 рН. Титрант добавляйте по 1,0 мл, тщательно перемешивая раствор после каждой добавленной порции, и записывайте рН по шкале прибора. Титрование продолжайте до постоянства рН. Результаты измерений ориентировочного титрования занесите в таблицу по приведенной ниже форме.

#### Результаты ориентировочного титрования раствора HCl раствором NaOH

Номер опыта	$V_{\text{NaOH}}$ , мл	рН

По результатам измерений постройте интегральную кривую титрования в координатах: рН –  $V_{\text{NaOH}}$ , мл. По ней установите скачок потенциала и ориентировочно определите точку эквивалентности. Затем проведите точное титрование, измеряя величину рН в более узком диапазоне. Вблизи точки эквивалентности титрант вводите малыми порциями (0,1 мл). Результаты измерений запишите в таблицу по приведенной ниже форме.

#### Результаты точного титрования раствора HCl раствором NaOH

Номер опыта	$V$ , мл	$\Delta V$	рН	$\Delta \text{pH}$	$\Delta \text{pH}/\Delta V$

$\Delta \text{pH}$  рассчитывайте как разность между двумя измерениями  $\Delta \text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1$ ;  $\Delta V = V_2 - V_1$  – разность объемов титранта, соответствующих значениям  $\text{pH}_2$  и  $\text{pH}_1$ . По результатам измерений по-

стройте дифференциальную кривую титрования в координатах  $\Delta pH/\Delta V - V$  и найдите объем раствора NaOH, затраченного на титрование анализируемого раствора.

Рассчитайте массу HCl, мг (или нормальную концентрацию HCl) по закону эквивалентов

$$C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}},$$

$$m(\text{HCl}) = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{HCl}},$$

где  $C_{\text{NaOH}}$  – нормальная концентрация NaOH,  $V_{\text{NaOH}}$  – объем NaOH, затраченный на титрование,  $V_{\text{HCl}}$  – объем HCl, взятый для титрования,  $M_{\text{HCl}}$  – молярная масса эквивалента HCl.

### Контрольные вопросы

1. Дайте классификацию электрохимических методов анализа по способу выполнения, по количеству вещества, участвующему в электродном процессе, по измеряемым электрохимическим параметрам.
2. На чем основаны потенциометрические методы анализа?
3. Какая зависимость выражается уравнением Нернста? Поясните смысл входящих в него величин.
4. Какие функции выполняют индикаторные электроды и какие – электроды сравнения? Укажите требования, которые к ним предъявляются.
5. В чем сущность потенциометрического определения pH раствора? Какие индикаторные электроды могут быть использованы для определения pH?
6. Укажите достоинства и недостатки метода прямой потенциометрии.
7. В каких координатах строят кривые потенциометрического титрования? Чем обусловлен выбор координат?

### 3.3. Хроматография

#### 3.3.1. Хроматографический метод разделения и концентрирования

Хроматографические методы разделения веществ основаны на сорбционных процессах. Сорбция – это поглощение газов, паров или растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями (сорбентами). Обратный процесс называют десорбцией.

Сущность всех хроматографических методов состоит в том, что разделяемые вещества перемещаются через слой неподвижного сорбента (неподвижной фазы) вместе с подвижной фазой (жидкой или газообразной) с разной скоростью вследствие различной сорбируемости. В отличие от некоторых других видов разделения характерной особенностью хроматографических методов является многократность повторения процессов сорбции и десорбции в новых слоях сорбента, что обеспечивает высокую эффективность разделения.

***Хроматографию*** можно определить как ***процесс, основанный на многократном повторении актов сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента.***

Создатель метода – русский ученый Михаил Семенович Цвет.

В 1903 г. Цвет сформулировал основы хроматографического метода.

В 1906-1910 г.г. он детально описал этот метод, дал его теоретическое обоснование, описал аппаратуру и технику исследований, показал его применимость.

#### **Опыт Цвета**

Цвет установил, что считавшийся однородным зеленый пигмент растений хлорофилл на самом деле состоит из нескольких веществ. При пропускании экстракта зеленого листа через колонку, заполненную мелом, и промывании петролейным эфиром он получил несколько окрашенных зон, что говорило о наличии в экстракте нескольких веществ.

Этот метод он назвал ХРОМАТОГРАФИЕЙ (*хроматос* – цвет, греч.), хотя сам указал на возможность разделения бесцветных веществ.

## Сущность метода

1. Стеклоянную трубку (колонку) с небольшим отверстием внизу, предварительно закрытым тампоном из ваты, наполняют твердым пористым веществом, нерастворимым в применяемом растворителе и способным к адсорбции (рис.11).

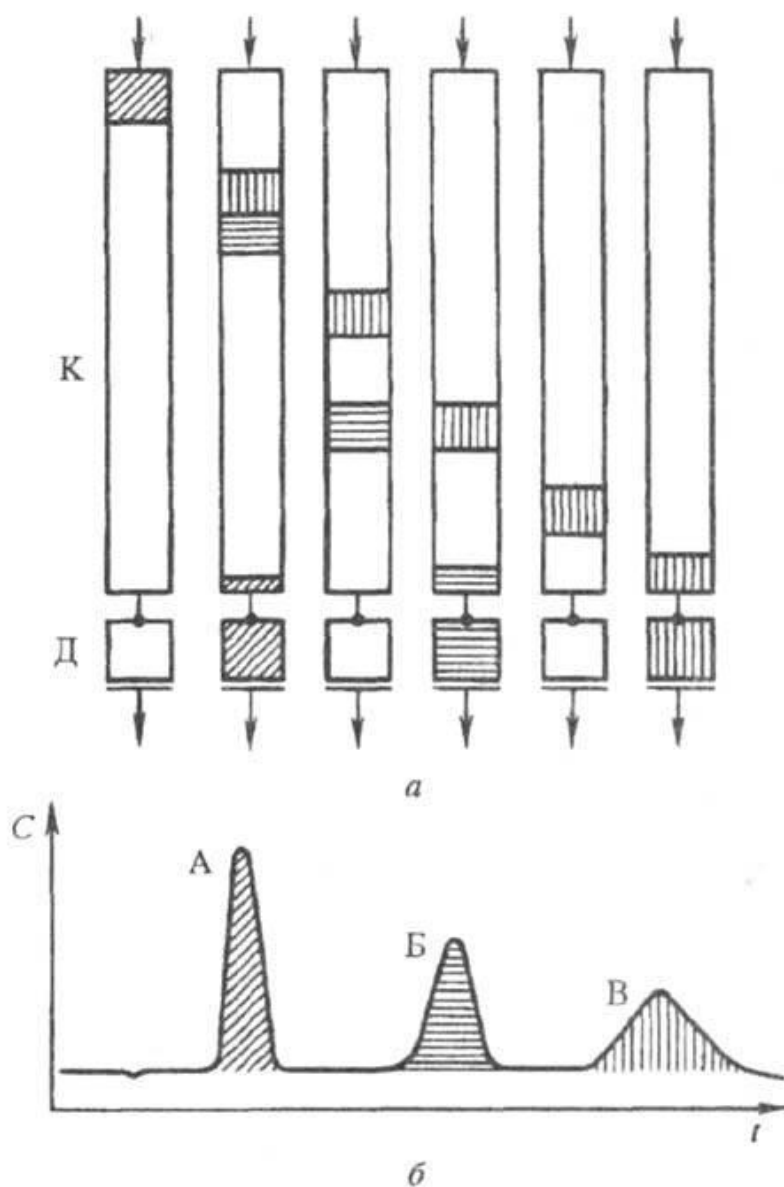


Рис. 11. Колоночный вариант хроматографического метода

2. Через колонку пропускают смесь веществ. Вследствие различной адсорбируемости вещества смеси распределяются по высоте колонки, образуя кольца – зоны веществ. Верхняя зона содержит все компоненты, вторая сверху на 1 компонент меньше и т.д. Самая нижняя зона содержит в чистом виде наименее адсорбируемый компонент смеси.

3. Если через колонку пропускать чистый растворитель, то под действием растворителя адсорбированные вещества начнут перемещаться сверху вниз с различными скоростями (тем большими, чем меньше их сорбируемость).

4. На определенном этапе при правильно подобранном адсорбенте и растворителе происходит полное разделение веществ.

В верхней части колонки сосредотачиваются наиболее, а в нижней – наименее сорбируемые вещества.

Если на выходе из слоя сорбента регистрировать изменение какого-либо свойства потока подвижной фазы, то можно получить выходную хроматографическую кривую – хроматограмму (рис. 12).

Параметры выходной кривой могут служить средством выражения результатов хроматографического разделения смеси веществ, а также использоваться для качественного и количественного анализа.

## **Классификация хроматографических методов**

### ***По агрегатному состоянию применяемых фаз***

1. Газовая
2. Жидкостная

### ***По применяемой технике***

1. Колоночная
2. Плоскостная (бумажная – разделение проводится на специальной бумаге; тонкослойная – в тонком объеме сорбента)

### ***По механизмам разделения***

1. Адсорбционная – разделение основано на различной адсорбируемости веществ.
2. Распределительная – на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной и подвижной фазах.
3. Ионообменная – на различии в способности веществ к ионному обмену.
4. Проникающая – на различии в размерах или формах молекул веществ.
5. Осадочная – на образовании различных по растворимости осадков.

### 3.3.2. Хроматографический метод анализа

#### Колоночная хроматография

Рассмотрим внешнюю хроматограмму двух веществ (рис. 12). По оси  $X$  откладывается время хроматографирования или объем эфлюента, по оси  $Y$  – аналитический сигнал.

Высота выходной кривой (пика)  $h$  – это перпендикуляр, опущенный из максимума пика на нулевую линию. Нулевая линия – часть хроматограммы, полученная при регистрации сигнала детектора во время выхода из колонки чистой подвижной фазы. Ширина пика  $\mu$  – отрезок, отсекаемый на нулевой линии касательными к кривой в точках перегиба, или расстояние между точками контура пика на середине высоты  $\mu_{0,5}$ .

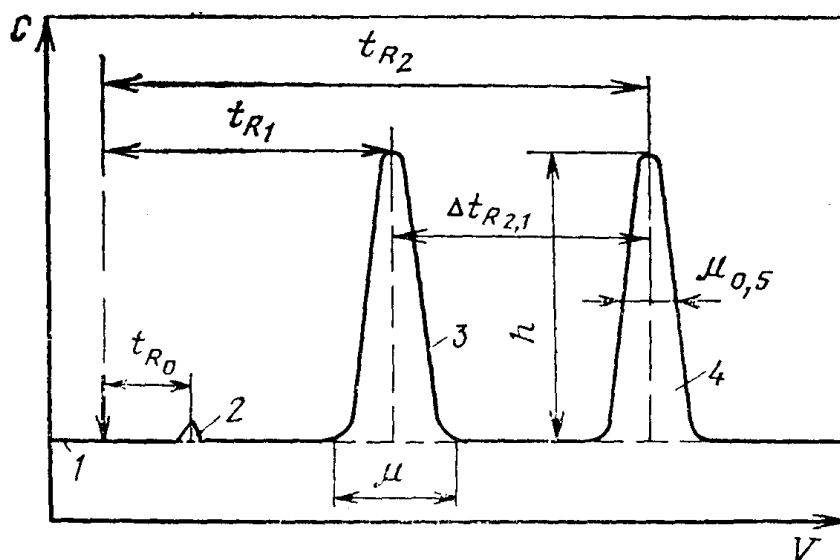


Рис. 12. Дифференциальная хроматограмма; 1 – нулевая линия; 2 – пик несорбирующегося компонента; 3, 4 – пики определяемых компонентов,  $t_R$  – время удерживания;  $h$  – высота пика

Сорбционная способность неподвижной фазы по отношению к разделяемым веществам характеризуется *временем удерживания*  $t_R$ . *Время удерживания*  $t_R$  – это время, прошедшее от момента ввода пробы в колонку до момента выхода максимума пика вещества, т.е. это время пребывания вещества в подвижной и неподвижной фазе.

*Удерживающий объем*  $V_R$  является такой же важной характеристикой  $V_R = F t_R$ ,

где  $F$  – объемная скорость потока.

Символами  $t_{R0}$  и  $V_{R0}$  обозначают время и объем удерживания несорбирующегося компонента.

### ***Качественный анализ проводят***

1. *Хроматографическими методами* по параметрам удерживания (времени удерживания и удерживаемому объему). Для этого сравнивают эти характеристики в тех же условиях с такими же характеристиками стандартных или известных веществ.

2. *Нехроматографическими методами*. Идентифицируют компоненты или вещества, используя ИК-, ЯМР-, масс-спектроскопию и другие методы анализа.

### ***Количественный анализ проводят***

Измеряя *высоту или площадь пика*, так как эти параметры пропорциональны концентрации вещества или его количеству в хроматографической зоне. Высота пика используется только тогда, когда время удерживания малое (пик острый) и форма пика не искажена (высота пика изменяется линейно). Поэтому площадь пика используется чаще.

***Для расчета хроматограмм используют несколько методов:***

- *нормировки* (метод внутренней нормализации);
- *внешнего стандарта* (градуировочного графика);
- *внутреннего стандарта*.

#### **Метод внешнего стандарта**

(метод градуировочного графика)

1. Готовят стандартные растворы для определяемых компонентов.
2. Получают хроматограммы.
3. Рассчитывают площадь пика (измеряют высоту пика) для каждого раствора.
4. Строят график зависимости площади пика (высоты) от концентрации компонента.
5. Получают хроматограмму определяемого компонента, рассчитывают площадь пика (высоту) и по графику определяют его содержание в пробе.

#### ***Осадочная хроматография***

*Качественный анализ* – если зоны хроматограммы окрашены, то по их числу, окраске и расположению судят о качественном составе анализируемой смеси. Если хроматограмма бесцветна, то используют раствор проявителя, образующего окрашенные соединения с разделяемыми ионами.

*Количественный анализ* – используют зависимость высоты зоны хроматограммы от концентрации вещества.



### ***Бумажная распределительная хроматография***

Для разделения компонентов используют специальную бумагу, на которую наносят анализируемый раствор. Бумагу подсушивают и опрыскивают проявителем.

*Качественный анализ* проводят по характерной окраске зон.

*Количественный анализ* – сравнением интенсивности окраски и величины зоны со стандартными растворами.

### **Лабораторная работа № 9. Анализ смеси катионов методом бумажной распределительной хроматографии**

Распределительная хроматография основана на различном распределении хроматографируемых веществ между двумя несмешивающимися фазами. Для разновидности этого метода – хроматографии на бумаге – роль носителя для неподвижной фазы играет очищенная от примесей фильтровальная бумага, а подвижной фазой является растворитель, в качестве которого часто выступает вода. Подвижный растворитель, перемещаясь по бумаге, постепенно смачивает ее. Одновременно в том же направлении передвигаются компоненты смеси, но с различными скоростями.

*Цель работы:* освоить методику распределительной хроматографии на бумаге.

*Приборы, посуда и реактивы:*

- 1) капилляр;
- 2) фильтр «синяя лента» или хроматографическая бумага №1 диаметром 9 см;
- 3) чашка Петри;
- 4) химический стакан вместимостью 50 мл.;
- 5) пинцет;
- 6) раствор  $K_4[Fe(CN)_6]$ ;
- 7) смесь растворов солей  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ;
- 8) дистиллированная вода.

*Выполнение работы*

1. Фильтр положите на чашку Петри. Капилляром нанесите в центр фильтра одну каплю исходной смеси растворов солей. Капилляр должен быть плотно прижат к фильтру до тех пор, пока жидкость полностью не впитается в бумагу.

2. Фильтр высушите, вырежьте и отогните так называемый «фитиль» шириной 3–4 мм.

3. Опустите «фитиль» в стакан с подвижным растворителем (дистиллированной  $H_2O$ ). Под действием поднимающейся по фитилю воды происходит разделение зон компонентов.

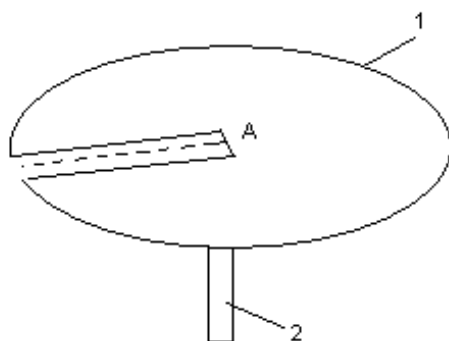


Рис. 13. Анализ смеси катионов методом бумажной распределительной хроматографии: 1 – круглый фильтр; 2 – «фитиль», погружаемый в растворитель; А – место нанесения анализируемого раствора.

4. После окончания хроматографирования (влажное пятно не должно доходить до края фильтра на 0,5 см) хроматограмму выньте и подсушите в сушильном шкафу (или над плиткой, удерживая фильтр пинцетом).

5. Проявите хроматограмму гексацианоферратом (II) калия  $K_4[Fe(CN)_6]$ , опрыскивая фильтр из пульверизатора, при этом выделяются окрашенные зоны соответствующих комплексов:

$Co_2[Fe(CN)_6]$	зеленая
$Cu_2[Fe(CN)_6]$	кирпично-красная
$FeK[Fe(CN)_6]$	синяя

6. Получите контрольную задачу и определите присутствующие катионы.

7. Опишите хроматограммы, сделайте выводы.

### Контрольные вопросы

1. В чем сущность хроматографического метода анализа? Вспомните историю открытия этого метода.

2. Каковы достоинства и недостатки хроматографии?
3. Назовите области использования хроматографических методов.
4. Как классифицируют хроматографические методы по агрегатному состоянию применяемых фаз, механизму разделения применяемой технике?
5. Как обнаруживают и идентифицируют компоненты на бумажных и тонкослойных хроматограммах?
6. Какие параметры хроматографического пика используют для количественного анализа?
7. В каких случаях в количественном хроматографическом анализе измеряют высоту пика? Площадь пика?
8. На чем основан качественный анализ в различных вариантах хроматографического разделения? Приведите примеры.
9. Как осуществляют количественный хроматографический анализ? В чем сущность методов нормализации (нормировки), внутреннего и внешнего стандарта?
10. Как осуществляются качественный и количественный анализ в осадочной и бумажной распределительной хроматографии.

## 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

### Определение содержания этилового спирта в алкогольных напитках и парфюмерно-косметических товарах

*Цель работы:* освоить навыки рефрактометрического анализа и определить содержание этилового спирта в некоторых продуктах методом градуировочного графика.

*Приборы, посуда и реактивы:*

- 1) рефрактометр ИРФ-464;
- 2) мерные колбы вместимостью 50 мл – 6 шт.;
- 3) бюретки вместимостью 25 мл – 2 шт.;
- 4) стаканы – 2 шт.;
- 5) спирт этиловый ректификат 96%;
- 6) фильтровальная бумага;
- 7) пипетки медицинские – 2 шт.

*Выполнение работы*

1. Приготовить в мерных колбах стандартные растворы  $C_2H_5OH$ , содержащие соответственно 5, 10, 20, 30, 40 и 50% объемн.  $C_2H_5OH$ . Для этого в каждую мерную колбу внести соответственно 2,6; 5,2; 10,4; 15,6; 20,8 и 26,0 мл 96% этилового спирта и объем раствора довести до метки дистиллированной водой.

2. Проверить установку рефрактометра. Для этого рабочие поверхности призм промыть 2–3 каплями дистиллированной воды, высушить их фильтровальной бумагой. Нанести на измерительную призму 2–3 капли дистиллированной воды, осторожно опустить на нее осветительную призму. Через окуляр наблюдать появление равномерно освещенного поля. Поворачивая маховичок, найти границу раздела света и тени в окуляре и снять показания по шкале показателей преломления (дистиллированная вода  $n_D^{20} = 1,3330$ ). Осушить рабочие поверхности призм фильтровальной бумагой.

3. Измерить показатели преломления приготовленных стандартных растворов спирта. Для этого нанести пипеткой каплю исследуемого раствора на поверхность измерительной призмы и снять отсчет по шкале показателей преломления. Данные измерений занести в таблицу по приведенной ниже форме.

## Зависимость показателя преломления от концентрации спирта

Номер	Концентрация раствора $C_2H_5OH$ , объемн, процент	Показатель преломления, $\eta$
1	5	
2	10	
3	20	
4	30	
5	40	
6	50	
К/з	$C_x$	

4. По данным таблицы построить градуировочный график зависимости показателя преломления от концентрации спирта в растворе.

5. Получить у лаборанта контрольную задачу. Одну каплю исследуемого раствора нанести на поверхность измерительной призмы и снять отсчет по шкале показателей преломления. Измерения повторить 3 раза и найти среднее значение. Содержание спирта в исследуемом продукте определить по градуировочному графику.

### Определение содержания $Fe^{3+}$ в питьевой или технологической воде

В производстве алкогольных и безалкогольных напитков качество питьевой воды имеет первостепенное значение. Вода определяет вкус и стойкость напитков. Присутствие в воде  $Fe^{3+}$  ухудшает органолептические показатели напитков.

Определение  $Fe^{3+}$  основано на образовании в кислой среде интенсивно окрашенного в пурпурный цвет продукта взаимодействия  $Fe^{3+}$  с сульфосалициловой кислотой. Комплексное соединение имеет полосу поглощения с  $\lambda = 510$  нм.

*Цель работы:* овладеть приемами определения  $Fe^{3+}$  в питьевой или технологической воде.

*Приборы, посуда и реактивы:*

- 1) фотоэлектроколориметр КФК-2;
- 2) кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см;
- 3) аналитические весы;
- 4) мерные колбы вместимостью 50 мл - 6 шт.;

- 5) мерная колба вместимостью 1 л;
- 6) градуированные пипетки вместимостью 1, 5 и 10 мл – по 1 шт.;
- 7) пипетка Мора вместимостью 25 мл;
- 8) стандартный раствор железо-аммонийных квасцов с концентрацией  $\text{Fe}^{3+}$  0,1 мг/мл (навеску 0,8636 х.ч квасцов  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  растворяют в мерной колбе на 1 л, куда добавляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до  $\text{pH}=2$  и доводят до метки дистиллированной водой);
- 9) раствор сульфосалициловой кислоты с массовой долей 10%;
- 10) раствор серной кислоты с концентрацией 0,5 моль/л.

### *Выполнение работы*

#### *1. Построение градуировочного графика.*

В мерные колбы помещают последовательно 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 мл стандартного раствора железо-аммонийных квасцов, добавляют по 3,0 мл раствора сульфосалициловой кислоты и 1,0 мл раствора серной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. В мерной колбе готовят раствор сравнения. Для этого в колбу вносят 3,0 мл раствора сульфосалициловой кислоты, добавляют 1,0 мл раствора серной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность окрашенных в пурпурный цвет растворов при  $\lambda = 490\text{--}530$  нм. Оптическую плотность записывают в таблицу и строят градуировочный график в координатах  $A = f(C)$ . График обрабатывают методом наименьших квадратов.

#### *2. Анализ воды.*

В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 25,0 мл анализируемой воды, добавляют 3,0 мл сульфосалициловой кислоты и 1,0 мл раствора серной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность окрашенного раствора в тех же условиях, что и стандартных растворов. Проводят 3 параллельных опыта. По градуировочному графику находят содержание  $\text{Fe}^{3+}$  в пробе.

Концентрацию  $\text{Fe}^{3+}$  ( $C$ , мг/л) в анализируемой воде рассчитывают по формуле

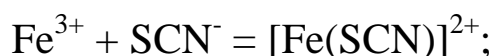
$$C = (C_x \cdot 50 \cdot 1000) / V_n,$$

где  $C_x$  – концентрация раствора, найденная по градуировочному графику, мг/мл;  $V_n$  – объем пробы анализируемой воды, мл.

По результатам трех параллельных измерений проводят статистическую обработку результатов анализа.

### Определения содержания $\text{Fe}^{3+}$ в соках и белых винах

Метод определения железа(III) основан на образовании комплекса с роданидом калия, имеющего кроваво-красную окраску. Метод позволяет обнаружить даже следовые количества железа(III), поскольку значение молярного коэффициента поглощения очень велико. Образование комплексов  $\text{Fe}^{3+}$  с роданид-ионами протекает по следующим схемам



Образующиеся комплексы имеют кроваво-красное окрашивание различной интенсивности. В связи с невозможностью создать условия для существования в растворе одного комплекса, практически всегда приходится работать с раствором, содержащим одновременно целый ряд железороданидных комплексов, имеющих разные спектральные характеристики. Поэтому во избежание ошибок при определении железа роданидным методом всегда нужно брать большой избыток реагента.

Определению мешают вещества, связывающие в комплекс ионы железа или ион роданида (хлориды, фториды, фосфаты, тартраты и др.), восстановители, восстанавливающие  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ , окислители, разрушающие роданид-ион. Для предотвращения гидролиза солей железа и возможного выпадения гидроксидов или основных солей железа необходимо подкислять раствор разбавленной азотной кислотой, так как при больших концентрациях нитрат-иона возможно окисление роданид-ионов.

*Цель работы:* освоить методику фотометрического определения железа в различных напитках.

*Приборы, посуда и реактивы:*

- 1) фотоэлектроколориметр КФК-2;
- 2) кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см;

- 3) мерные колбы вместимостью 100 мл – 6 шт.;
- 4) пипетки градуированные вместимостью 10 мл – 2 шт.;
- 5) пипетка Мора, вместимостью 20 мл;
- 6) бюретка вместимостью 25 мл;
- 7) раствор железо – аммонийных квасцов  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , содержащий 20 мкг/мл  $\text{Fe}^{3+}$  (навеска 0,8636 х.ч квасцов растворена в мерной колбе на 1 л, куда добавлено 4 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ; 50 мл приготовленного раствора перенести в мерную колбу на 250 мл, довести дистиллированной водой до метки и тщательно перемешать);
- 8) раствор  $\text{HNO}_3$  – 4М;
- 9) раствор  $\text{KCNS}$  – 3М;
- 10) пероксид водорода – 30%.

### *Выполнение работы*

#### *1. Построение градуировочного графика.*

В 4 мерные колбы на 100 мл последовательно внести 5, 10, 15 и 20 мл стандартного раствора железа, добавить 3 мл раствора  $\text{HNO}_3$ , 6 капель раствора пероксида водорода, 10 мл раствора роданида калия и довести объем до метки. Растворы тщательно перемешать. В мерной колбе на 100 мл приготовить раствор сравнения. Для этого в колбу прилить 3 мл  $\text{HNO}_3$ , 3 капли раствора пероксида водорода, 10 мл раствора  $\text{KCNS}$ , довести объем до метки дистиллированной водой. Раствор перемешать.

Измерить оптическую плотность каждого раствора при  $\lambda = 500\text{--}550 \text{ нм}$  в кювете с толщиной слоя 1 см. Данные измерения занести в таблицу.

Обратите внимание, что фотометрирование необходимо проводить сразу же после приготовления растворов, поскольку комплексы быстро разрушаются.

Обработать результаты методом наименьших квадратов. Построить градуировочный график зависимости  $A = f(C)$ .

#### *2. Определение содержания железа в вине или соке.*

В 3 мерные колбы на 100 мл внести по 20 мл вина или сока, добавить 3 мл  $\text{HNO}_3$ , 6 капель раствора пероксида водорода, 10 мл раствора  $\text{KSCN}$ , довести содержимое колбы до метки дистиллированной водой, раствор тщательно перемешать. Измерить оптическую плотность исследуемого раствора относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме анализируемого объекта, при  $\lambda = 500\text{--}550 \text{ нм}$ . По градуировочному графику определить содержание железа в растворе ( $C_x$ ).



Содержание железа в соке или вине ( $C_{Fe^{3+}}$ , мкг/л) рассчитать по формуле

$$C_{Fe^{3+}} = \frac{C_x \cdot 100}{20} \cdot 1000, \text{ мкг/л.}$$

По результатам трех параллельных измерений провести статистическую обработку результатов анализа.

### **Определение кислотности хлеба или муки**

*Цель работы:* использование метода потенциометрического титрования для определения кислотности муки и хлебобулочных изделий.

Кислотность муки и изделий из нее – важный показатель в хлебопекарном производстве, так как он позволяет судить о возрасте и свежести муки, и соответственно о качестве продуктов. Повышенная кислотность свидетельствует о длительном хранении муки в неблагоприятных условиях (высокая температура, влажность).

Кислотность является и важнейшим показателем качества хлебобулочных изделий. Кислоты (молочная, уксусная, янтарная, муравьиная, винная, лимонная, аминокислоты) способствуют изменению электростатического взаимодействия молекул белка, их набуханию, пептизации, увеличению гидрофильности, уменьшению объема жидкой фазы в тесте и улучшению его физических свойств, а также существенно изменяют вкусовые качества изделий.

Различают истинную (активную) и общую (титруемую) кислотность. Истинная кислотность – это концентрация ионов водорода. Общая кислотность характеризуется суммарным содержанием кислот и измеряется в градусах.

Градус кислотности – это объем 1 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия с концентрацией  $C = 1$  моль/дм<sup>3</sup>, необходимого для нейтрализации кислот, содержащихся в 100 г мякиша изделия.

В зависимости от сорта муки, используемой для приготовления хлеба, кислотность не должна превышать значений, представленных в таблице 4.

## Допустимые значения кислотности хлебобулочных изделий

Наименование группы хлеба	Кислотность, град.
Хлеб из ржаной муки	9,0-12,0
Хлеб из муки обойной и смеси обойной и второго сорта	4,5-8,0
Хлеб из муки второго сорта и смеси второго и первого сорта	3,5-4,0
Хлеб из муки первого сорта	3,0-4,0
Хлеб из муки высшего сорта	2,5-3,0

Кислотность хлеба обычно определяется согласно ГОСТ 5670-96 методом кислотно-основного титрования.

В основе данного метода определения кислотности лежит кислотно-основное титрование с потенциометрической индикацией точки эквивалентности. По результатам титрования рассчитывают кислотность образца муки (К, град).

*Приборы, посуда и реактивы:*

- 1) иономер ЭВ-74 или рН-150М;
- 2) стеклянный электрод типа ЭСЛ 63-07;
- 3) хлоридсеребряный электрод типа ЭВЛ-1МЗ;
- 4) бюретка вместимостью 25 мл;
- 5) мерная пипетка вместимостью 25 мл;
- 6) мерный цилиндр вместимостью 250 мл;
- 7) коническая колба с пробкой вместимостью 250-300 мл;
- 8) воронка диаметром 10 см;
- 9) стеклянная палочка;
- 10) гидроксид натрия, 0,1 н раствор;
- 11) технические весы;
- 12) сосуд для титрования;
- 13) магнитная мешалка;
- 14) марля медицинская.

*Выполнение работы*

При определении кислотности хлеба отбирают навеску его мякиша ( $25,0 \pm 0,1$  г) на технических весах, переносят ее в коническую колбу, добавляют 50 мл дистиллированной воды и растирают

стеклянной палочкой до однородной массы. К полученной смеси приливают 250 мл воды, колбу закрывают пробкой, встряхивают 2 мин и выдерживают 10 мин. Встряхивание и отстаивание повторяют. Верхний слой жидкости сливают и фильтруют через марлю в сухой химический стакан.

Для титрования отбирают 20 мл фильтрата в сосуд для титрования и помещают в него систему электродов. Бюретку заполняют титрованным раствором NaOH. Вначале проводят ориентировочное титрование, добавляя титрант по 1 мл, устанавливая точку эквивалентности по резкому измерению величины pH. В тех же условиях выполняют точное титрование экстракта, добавляя титрант в области скачка pH по 0,1 мл.

По полученным данным строят интегральную (pH - V) и дифференциальную ( $\Delta\text{pH}/\Delta V - V$ ) кривые титрования и находят по ним объем NaOH, затраченный на титрование экстракта. К, град рассчитывают по формуле

$$K = (C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot V_3 \cdot 100) / (V_n \cdot m),$$

где  $C_{\text{NaOH}}$  – концентрация титранта, н.;  $V_{\text{NaOH}}$  – объем титранта, мл;  $V_3$  – объем экстракта с учетом добавленной воды, мл;  $m$  – масса навески хлеба, г;  $V_n$  – объем пробы, взятой для титрования; 100 – коэффициент пересчета на 100 г продукта.

По аналогичной методике может быть определена и кислотность муки. Для ее определения отбирают навеску массой 5,0 г; добавляют 50,0 мл воды, а время настаивания увеличивают до 40 мин.

### **Определение кислотности пива, вина или сока**

*Цель работы:* использовать методику потенциометрического титрования для определения кислотности напитков.

Определение кислотности напитков играет большую роль в их технологии. По величинам кислотности на всех этапах производства можно судить о качестве сырья и продукции, режиме их хранения.

Общая кислотность указанных продуктов обуславливается присутствием сильных и слабых кислот (винная, лимонная, яблочная, уксусная), а также их кислых солей. Общая кислотность может быть

определена методом кислотно-основного титрования с индикаторной или потенциометрической индикацией точки эквивалентности. Последний вариант предпочтительнее, так как позволяет проводить определение кислотности в мутных и окрашенных растворах.

#### *Приборы, посуда и реактивы*

- 1) иономер ЭВ-74 или рН-150М;
- 2) стеклянный электрод типа ЭСЛ 63-07;
- 3) хлоридсеребряный электрод типа ЭВЛ-1МЗ;
- 4) бюретка вместимостью 25 мл;
- 5) мерные пипетки вместимостью 10 мл, 20 мл;
- 6) сосуд для титрования;
- 7) магнитная мешалка;
- 8) гидроксид натрия, 0,1 н раствор;
- 9) анализируемые образцы вина, сока, пива.

#### *Выполнение работы*

Аналізу образца предшествует операция устранения из него диоксида углерода. С этой целью аликвоту, отобранную для титрования, разбавляют дистиллированной водой, нагревают почти до кипения, охлаждают и приступают к титрованию. Объем аликвоты в зависимости от природы анализируемого образца может составлять 10–25 мл. Ее отбирают в сосуд для титрования, погружают систему электродов и при постоянном перемешивании титруют 0,1 н. раствором едкого натра. Сначала выполняют ориентировочное титрование, по его результату строят интегральную кривую рН – V, мл, из которой находят область рН, в которой проявляется точка эквивалентности. Затем проводят точное титрование, добавляя титрант вблизи точки эквивалентности по 0,1 мл или даже по каплям, и строят дифференциальную кривую ( $\Delta\text{pH}/\Delta V - V$ ), по которой и находят объем титранта, израсходованный на титрование.

Кислотность напитка К (мл 1 н. раствора NaOH на 100 мл напитка) рассчитывают по формуле

$$K = (C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 100) / V_n,$$

где  $V_n$  – объем пробы, мл;  $C_{\text{NaOH}}$  – концентрация титранта;  $V_n$  – объем титранта; 100 – коэффициент пересчета на 100 мл образца.

## Определение активной кислотности мучной болтушки

Важным показателем качества муки является кислотность. Она характеризует сорт и свежесть муки, влияет на вкус и запах хлеба. Кислотность муки зависит от кислотности зерна, активности ферментов, а также сроков и условий хранения. В муке низких сортов содержится больше жира, фосфора и ферментов, а потому кислотность ее больше, чем кислотность муки высших сортов. При хранении кислотность муки увеличивается.

В практике хлебопечения кислотность муки характеризуется показателем общей кислотности, которая отображает общее содержание в ней кислот и выражается в градусах. Мука нормального качества имеет следующие показатели кислотности (в градусах):

мука пшеничная высшего сорта	– 3,0;
мука пшеничная 1 сорта	– 3,5;
мука пшеничная 2 сорта	– 4,5;
мука ржаная	– 4,0–5,5.

Активная кислотность муки характеризуется показателем рН и находится в пределах 5,8–6,3.

*Цель работы:* освоить методику определения рН растворов и оценить активную кислотность различных сортов муки.

### *Приборы, посуда и реактивы*

- 1) иономер ЭВ-74 или рН-150М;
- 2) электроды – хлоридсеребряный (сравнения) и стеклянный (индикаторный);
- 3) теххимические весы;
- 4) стакан вместимостью 100 мл – 1 шт;
- 5) стакан вместимостью 50 мл – 1 шт;
- 6) мерный цилиндр вместимостью 50 мл – 1 шт;
- 7) стеклянная палочка.

### *Выполнение работы*

1. Включить рН-метр в электросеть и прогреть в течение 30 мин.
2. Настроить шкалу рН по буферному раствору с рН 4,01 и 6,86.
3. Электроды промыть дистиллированной водой и осушить их фильтровальной бумагой.
4. Погрузить электроды в стакан на 50 мл со стандартным буферным раствором; переключатель «Вид работ» установить в поло-

жение рН, переключатель пределов измерения установить на диапазон рН 2 ÷ 14.

Рукояткой «Настройка по буферному раствору» установить стрелку шкалы на значение рН используемого буферного раствора и проверить устойчивость показаний в диапазоне рН 2 ÷ 14.

5. Вылить буферный раствор, промыть электроды и стакан дистиллированной водой.

6. Взвесить 5 г муки с точностью до 0,01г, высыпать в химический стакан емкостью 100 мл и прилить 50 мл дистиллированной воды для пшеничной муки и 100 мл для ржаной. Содержимое энергично перемешивать в течение 5 минут стеклянной палочкой.

7. Болтушку перелить в стакан емкостью 50 мл и настоять в течение 10 мин.

8. Погрузить электроды в стакан, переключатель «пределы измерений» установить на диапазон измерения рН 2 ÷ 6. Результаты измерения занести в таблицу по приведенной ниже форме.

Значения рН для мучной болтушки различных сортов муки

Сорт муки	рН			рН <sub>средн.</sub>
	1	2	3	

9. После окончания работы электроды необходимо тщательно промыть и опустить в стакан с дистиллированной водой.

10. Сопоставить полученные значения рН для муки разного сорта и сделать вывод о кислотности муки.

### **Определение нитрат-ионов и нитратного азота методом потенциометрии с ионселективным электродом**

*Цель работы:* освоить методику потенциометрического определения нитрат-ионов потенциометрическим методом с ионселективными электродами.

Потребность определения нитрат-ионов в разнообразных продуктах окружающей среды необычайно велика. Так, количество нитратов, присутствующее в почве или грунтовой воде, является показа-

телем удобренности почвы. Однако чрезмерное внесение удобрений нежелательно: они попадают в водоемы, растения, живые организмы, в том числе – с сельскохозяйственными продуктами в организм человека. Содержание нитрат-ионов в объектах окружающей среды строго определено величинами предельно-допустимых концентраций (ПДК) (табл. 5).

Таблица 5

Предельно-допустимые концентрации нитрат-ионов в овощах

Объект исследования	ПДК, мг/кг; мг/л
Капуста белокочанная	500,0
Картофель	250,0
Морковь	300,0
Томаты	250,0
Огурцы грунтовые	300,0
Свекла	1400,0
Лук зеленый	600,0
Лук репчатый	80,0
Перец сладкий	200,0
Кабачок	400,0
Дыни	90,0
Яблоки, груши, виноград	60,0

Определение нитратов в биологических объектах является сложной аналитической задачей, на выполнение которой затрачивается большое количество времени. Применение ионселективных электродов, чувствительным элементом которых является мембрана, содержащая нитратную соль четвертичного аммонийного основания – тетрадециламмония, либо жидкостного нитратселективного электрода на основе ионного ассоциата нитрат-иона с кристаллическим фиолетовым облегчает решение поставленной задачи. Определению нитрата не мешают: молярный избыток хлорида, фторида и сульфата, 500-кратный – гидрокарбоната и ацетата. Постоянную ионную силу исследуемых растворов создают введением алюмокалиевых квасцов.

*Приборы, посуда и реактивы:*

- 1) иономер ЭВ-74;
- 2) нитратселективный пластифицированный электрод типа ЭМ-NO<sub>3</sub>-01;

- 3) хлоридсеребряный электрод сравнения типа ЭВЛ-1МЗ;
- 4) магнитная мешалка;
- 5) мерные колбы вместимостью 100 мл – 5 шт.;
- 6) пипетка вместимостью 10 мл;
- 7) стаканы вместимостью 50 мл;
- 8) нитрат калия, х.ч., 1М раствор;
- 9) алюмокалиевые квасцы, 1%-й раствор.

#### *Выполнение работы*

В мерных колбах вместимостью 100 мл методом последовательного разбавления 1М раствора нитрата калия готовят серию стандартных растворов с концентрациями  $10^{-1}$ М,  $10^{-2}$ М,  $10^{-3}$ М,  $10^{-4}$ М,  $10^{-5}$ М. Для этого в первую колбу отбирают пипеткой 10 мл исходного стандартного раствора нитрата калия (1М), доводят до метки раствором алюмокалиевых квасцов, обеспечивающих постоянство ионной силы раствора, и перемешивают. Последующие растворы готовят аналогичным образом, разбавляя аликвоту (10 мл) предыдущего раствором алюмокалиевых квасцов.

С помощью нитратселективного и хлоридсеребряного электродов поочередно измеряют потенциалы подготовленных эталонных растворов, переходя от меньшей концентрации к большей и ополаскивая стакан и электроды очередным раствором. Измерения повторяют несколько раз и усредняют значение потенциала для каждого раствора серии. Результаты измерений заносят в таблицу по приведенной ниже форме.

Зависимость потенциала от концентрации нитрат-ионов в растворе

$C_{NO_3^-}$ , М	$pC_{NO_3^-} - \lg C_{NO_3^-}$	E, мВ	E <sub>ср</sub> , мВ

Для определения содержания нитрата строят градуировочный график в координатах E –  $pC_{NO_3^-}$ . По градуировочному графику может быть определено содержание нитратов и нитратного азота в различных образцах.



## Определение нитратного азота в техническом образце, почве и сточных водах, в сельскохозяйственных продуктах

*Цель работы:* освоить методику определения нитрат-ионов в различных объектах потенциометрическим методом с ионселективными электродами.

*Приборы, посуда и реактивы:*

- 1) иономер ЭВ-74;
- 2) нитратселективный пластифицированный электрод типа ЭМ-NO<sub>3</sub>-01;
- 3) хлоридсеребряный электрод сравнения типа ЭВЛ-1МЗ;
- 4) магнитная мешалка;
- 5) мерные колбы вместимостью 100 мл;
- 6) пипетка вместимостью 10 мл;
- 7) стаканы вместимостью 50 мл;
- 8) нитрат калия, х.ч., 1М раствор;
- 9) алюмокалиевые квасцы, 1%-й раствор.

*Выполнение работы*

Для определения содержания нитрат-ионов в техническом образце отбирают его навеску (– 0,1000 г) на аналитических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Приготовленный раствор переносят в сосуд для измерения потенциала, погружают в него пару электродов – нитратный ионселективный и хлоридсеребряный и измеряют потенциал. Используя градуировочный график, по величине потенциала исследуемого раствора определяют концентрацию нитрат-ионов в растворе и рассчитывают содержание нитрата в анализируемом образце (X, %) по формуле

$$X = C \cdot V \cdot M_{NO_3^-} \cdot 100/1000 \cdot g,$$

где C – концентрация NO<sub>3</sub><sup>-</sup> определяемая из градуировочного графика, моль/л; V – вместимость мерной колбы, мл; M<sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> – молярная масса нитрат-иона; g – навеска технического образца, г.

При определении нитратного азота в воде измерение потенциала проводят без предварительной подготовки пробы и без ее разбавления. Содержание нитратного азота (X, мг/л) рассчитывают по формуле

$$X = C_{NO_3^-} \cdot 14 \cdot 1000,$$

Величину  $C_{NO_3^-}$  рассчитывают из выражения  $pC_{NO_3^-} = -\lg C_{NO_3^-}$ , где  $pC_{NO_3^-}$  – величина, найденная по градуировочному графику.

Для анализа почвы отбирают навеску 20 г, заливают ее в стакане вместимостью 50 мл 1%-м раствором алюмокалиевых квасцов и перемешивают в течение трех минут (вручную стеклянной палочкой или на магнитной мешалке). Для каждого испытуемого образца готовят несколько проб, измеряют с помощью нитрат-селективного электрода потенциал пробы почвы (соотношение почвы и раствора квасцов 1:2,5), по градуировочному графику находят величину  $pC_{NO_3^-}$ . Содержание нитратного азота в почве выражают в мг на 1 кг почвы. Эту величину находят из таблицы 6 по найденной экспериментально величине  $pC_{NO_3^-}$ .

Таблица 6

Расчет содержания нитратного азота по величине  $pC_{NO_3^-}$

$pC_{NO_3^-}$	X, мг/кг	$pC_{NO_3^-}$	X, мг/кг	$pC_{NO_3^-}$	X, мг/кг
2,6	87,1	3,2	21,9	3,8	5,5
2,7	69,2	3,3	17,4	3,9	4,4
2,8	55,0	3,4	13,8	4,0	3,5
2,9	43,6	3,5	11,0	4,1	2,8
3,0	34,7	3,6	8,7	4,2	2,2
3,1	27,5	3,7	6,9	4,3	1,7

Анализу овощей и другой растительной продукции предшествует их подготовка. Анализируемые образцы моют водой, высушивают фильтровальной бумагой и измельчают на терке. В качестве экстрагента нитрат-ионов используют раствор алюмокалиевых квасцов (1%) при соотношении растительной массы к объему раствора 1:4 для влажных материалов и 1:100 для сухих. Алюмокалиевые квасцы обеспечивают постоянство ионной силы раствора.

Навеску измельченного образца массой 12,5 г смешивают с 50 мл 1%-го раствора алюмокалиевых квасцов, дают настояться в течение часа, изредка помешивая стеклянной палочкой (можно ис-

пользовать магнитную мешалку). Для каждого образца готовят несколько параллельных проб. Через час отбирают 10 мл приготовленного экстракта и с помощью нитрат-селективного электрода измеряют потенциал.

Находят по градуировочному графику соответствующую величину  $pC_{NO_3^-}$ . Зная  $C_{NO_3^-}$  ( $-\lg C_{NO_3^-} = pC_{NO_3^-}$ ), рассчитывают содержание нитрат-ионов в образце (X, мг/кг) по формуле

$$X = C_{NO_3^-} \cdot 62 \cdot 4 \cdot 1000, \text{ мг/кг,}$$

где 62 – молярная масса нитрат-иона.

### **Определение концентрации $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ и жесткости воды методом прямой потенциометрии с ионселективными электродами**

Общая жесткость воды определяется концентрацией в ней катионов щелочно-земельных металлов, прежде всего кальция и магния. Последние попадают в воду вследствие взаимодействия диоксида углерода с карбонатными минералами, а также в результате биохимических процессов в почве.

Тестируемым методом определения общей жесткости воды (в мг-экв/л) является метод комплексометрического титрования. Обычно природные воды имеют жесткость от 0,05 до 10 ммоль-экв/л, что соответствует  $[M^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} - 10^{-2} M$ , соответственно  $pM = 4,6 - 2,0$ .

Применяется потенциометрический метод определения концентрации  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и жесткости воды с использованием кальций- и магнийселективных электродов и метода градуировочного графика.

*Цель работы:* освоить методику потенциометрического определения с использованием ионселективных электродов.

*Оборудование, посуда, реактивы:*

- 1) иономер ЭВ-74;
- 2) хлоридсеребряный электрод типа ЭВЛ-1МЗ;
- 3) кальцийселективный электрод типа ЭМ-Са-01;
- 4) магнийселективный электрод типа ЭМ-Mg-01;
- 5) магнитная мешалка;
- 6) мерные колбы вместимостью 100 мл - 5 шт.;

- 7) градуированные пипетки вместимостью 10,0 мл;
- 8) хлорид кальция, ч.д.а.,  $10^{-1}$ М раствор;
- 9) хлорид магния, ч.д.а.,  $5 \cdot 10^{-1}$ М раствор.

#### *Выполнение работы*

Проведению анализа предшествует подготовка к работе ионселективных электродов, заключающаяся в вымачивании мембраны электрода в течение 24 ч в  $10^{-3}$ М растворе  $\text{CaCl}_2$  при температуре  $20 \pm 5^\circ\text{C}$  для кальциевого селективного электрода и в  $10^{-3}$ М растворе  $\text{MgCl}_2$  – для магниевых.

Для построения градуировочного графика определения  $\text{Ca}^{2+}$  методом последовательного разбавления готовят серию стандартных растворов  $\text{CaCl}_2$  -  $10^{-2}$ М,  $10^{-3}$ М,  $10^{-4}$ М,  $5 \cdot 10^{-4}$ М в мерных колбах на 100 мл. Для этого в первую колбу отбирают пипеткой 10 мл исходного стандартного раствора хлорида кальция ( $10^{-1}$  М), доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Последующие растворы готовят аналогичным образом, разбавляя аликвоту предыдущего дистиллированной водой в колбе на 100 мл.

По аналогичному принципу готовят серию стандартных растворов  $\text{MgCl}_2$  с концентрацией  $10^{-1}$ М,  $10^{-2}$ М,  $10^{-3}$ М,  $10^{-4}$ М,  $5 \cdot 10^{-4}$ М.

С помощью кальцийселективного и хлоридсеребряного электродов поочередно измеряют потенциал эталонных растворов хлорида кальция, переходя от меньшей концентрации к большей и ополаскивая стакан и электроды очередным раствором. Измерения повторяют несколько раз и усредняют значение потенциала для каждого раствора серии.

Аналогичные измерения потенциала проводят с магнийселективным электродом для серии эталонных растворов хлорида магния.

Результаты измерений заносят в таблицу по приведенной ниже форме.

#### Данные для построения градуировочных графиков

$C_{M^{2+}}, \text{M}$	$pC_{M^{2+}} = -\lg C_{M^{2+}}$	$E, \text{mV}$	$E_{\text{ср}}, \text{mV}$

где  $M^{2+} - \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ .

По данным измерений строят градуировочные графики для определения  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в координатах Е - рМ. По величинам рМ в исследуемых пробах (рСа, рMg) рассчитывают концентрации металлов:  $C_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-\text{pCa}}$ ,  $C_{\text{Mg}^{2+}} = 10^{-\text{pMg}}$ .

Для определения жесткости воды отбирают пробу не менее 50 мл. Измеряют потенциал воды с кальциевым ионселективным электродом, находят по градуировочному графику величину  $\text{pC}_{\text{Ca}^{2+}}$  и рассчитывают  $C_{\text{Ca}^{2+}}$ , как описано выше. Аналогичные измерения потенциала воды проводят с магниевым ионселективным электродом и находят  $C_{\text{Mg}^{2+}}$ .

Общую жесткость воды (Ж, ммоль-экв/л) рассчитывают по формуле

$$\text{Ж} = (C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{Mg}^{2+}}) \cdot 10^3.$$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аналитическая химия – это не просто дисциплина, накапливающая и систематизирующая знания, эта наука имеет огромное практическое значение в жизни общества. Без эффективного химического анализа невозможно функционирование ведущих отраслей народного хозяйства.

По характеру измеряемого свойства или по способу регистрации соответствующего сигнала методы определения делятся на химические, физические (физико-химические) и биологические. Химические методы анализа, наибольшее значение среди которых имеют гравиметрический и титриметрический называют классическими. Классические методы постепенно уступают место инструментальным. Однако они остаются непревзойденными по точности: относительная погрешность определения редко превышает 0,1–0,2%, тогда как погрешность многих инструментальных методов 2–5%. Классические методы по-прежнему являются стандартными для оценки правильности определений. Физико-химические методы обладают многими существенными достоинствами (высокая чувствительность, экспрессность, экономичность, универсальность, возможность автоматизации), которые открывают перед ними самые широкие перспективы.

Что должен уметь аналитик? Казалось бы, просто делать химические анализы. Однако нужно различать аналитическую химию и аналитическую службу. Задача химика-исследователя – создавать, совершенствовать и теоретически обосновывать методы анализа. Аналитик-практик делает анализы, подчас разные, каждый раз новые, интересные, а бывает и однотипные, массовые. Среди практиков имеется очень распространенная категория специалистов, выполняющих анализы не постоянно, а по ходу другой деятельности. Это может быть медик-клиницист, агрохимик, геолог, почвовед, технолог. Поэтому, если практик хочет быть хорошим специалистом, он должен быть знаком с аналитической службой, обеспечивающей анализ определенных объектов с использованием методов, рекомендуемых аналитической химией. Специалист-практик должен уметь делать серийные анализы творчески, с современных научных позиций, самыми подходящими методами и средствами.

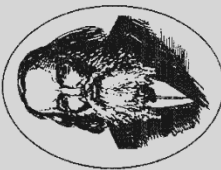
## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: учеб. для вузов / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2009. – 384 с.
2. Васильев, В.П. Аналитическая химия: сб. вопросов, упражнений и задач / В.П. Васильев, Л.А. Кочергина, Т.Д. Орлова. – М.: Дрофа, 2006. – 320 с.
3. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
4. Основы аналитической химии: учеб. для вузов / под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Академия, 2010. – 384 с.
5. Поддубных, Л.П. Практическое руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа / Л.П. Поддубных; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2013. – 126 с.
6. Поддубных, Л.П. Аналитическая химия: курс лекций / Л.П. Поддубных, Т.В. Ступко; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2013. – 141 с.
7. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика: в 2 кн. Кн. 2: Количественный анализ. Физико-химические методы анализа: учеб. для вузов / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высш. шк., 2010. – 560 с.
8. Харитонов, Ю.Я. Примеры и задачи по аналитической химии: учеб. пособие / Ю.Я. Харитонов, В.Ю. Григорьева. – М.: Гэотар-Медиа, 2009. – 304 с.
9. Цитович, И.К. Курс аналитической химии / И.К. Цитович. – СПб.: Лань, 2009. – 384 с.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

## ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

www.calc.ru



Д.И. Менделеев  
1834–1907

СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА →  
ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР →

Rb 37  
 РУБИДИЙ  
 85,468  
 НАЗВАНИЕ ЭЛЕМЕНТА  
 ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СЛОЯМ

- s-элементы
- p-элементы
- d-элементы
- f-элементы

Периоды	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H водород 1,008	He гелий 4,003								
2	Li литий 6,941	Be бериллий 9,0122	B бор 10,811	C углерод 12,011	N азот 14,007	O кислород 15,999	F фтор 18,998	Ne неон 20,179		
3	Na натрий 22,99	Mg магний 24,312	Al алюминий 26,982	Si кремний 28,086	P фосфор 30,974	S сера 32,064	Cl хлор 35,453	Ar аргон 39,948		
4	K калий 39,102	Ca кальций 40,08	Sc скандий 44,956	Ti титан 47,88	V ванадий 50,942	Cr хром 51,996	Mn марганец 54,938	Fe железо 55,845	Co кобальт 58,933	Ni никель 58,7
5	Zn цинк 65,37	Ga галлий 69,72	Ge германий 72,59	As мышьяк 74,922	Se селен 78,96	Br бром 79,904	Kr криптон 83,8			
6	Rb рубидий 85,468	Sr стронций 87,62	Y иттрий 88,906	Zr цирконий 91,22	Nb ниобий 92,906	Mo молибден 95,94	Ru рутений 101,07	Rh родий 102,906	Pd палладий 106,4	
7	Ag серебро 107,868	Cd кадмий 112,41	In индий 114,82	Hf hafний 178,49	Ta тантал 180,948	W вольфрам 183,85	Re рений 186,207	Os осмий 190,2	Ir иридий 192,22	Pt платина 195,08
8	Cs цезий 132,905	Ba барий 137,34	La лантаноиды 138,905	Pb свинец 207,19	Bi висмут 208,98	Po полоний [209]	At астат [210]			
9	Au золото 196,967	Hg ртуть 200,59	Tl таллий 204,37	Pb свинец 207,19	Po полоний [209]	At астат [210]				
10	Fr франций [223]	Ra радий [226]	Ac актиноиды [227]							
	Высшие оксиды	R <sub>2</sub> O	RO	RO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RO <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub>	RO <sub>4</sub>		
	Летучие водородные соединения			RH <sub>4</sub>	RH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> R	HR			

### Л А Н Т А Н О И Д Ы

57	La лантан 138,905	58	Ce церий 140,12	59	Pr празеодим 140,908	60	Nd неодим 144,24	61	Pm прометий [145]	62	Sm самарий 150,4	63	Eu европий 151,96	64	Gd гадолиний 157,25	65	Tb тербий 158,926	66	Dy диспрозий 162,5	67	Ho гольмий 164,93	68	Er эрбий 167,26	69	Tm тулий 168,934	70	Yb иттербий 173,04	71	Lu лютеций 174,97
----	-------------------------	----	-----------------------	----	----------------------------	----	------------------------	----	-------------------------	----	------------------------	----	-------------------------	----	---------------------------	----	-------------------------	----	--------------------------	----	-------------------------	----	-----------------------	----	------------------------	----	--------------------------	----	-------------------------

### А К Т И Н О И Д Ы

89	Ac актиний [227]	90	Th торий 232,038	91	Pa протактиний [231]	92	U уран 238,029	93	Np нептуний [237]	94	Pu плутоний [244]	95	Am амерций [243]	96	Cm курий [247]	97	Bk берклий [247]	98	Cf калifornий [251]	99	Es энштейний [254]	100	Fm фермий [257]	101	Md менделеевий [258]	102	No нобеллий [259]	103	Lr лоуренсий [260]
----	------------------------	----	------------------------	----	----------------------------	----	----------------------	----	-------------------------	----	-------------------------	----	------------------------	----	----------------------	----	------------------------	----	---------------------------	----	--------------------------	-----	-----------------------	-----	----------------------------	-----	-------------------------	-----	--------------------------



### ШКАЛА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ (ПО ПОЛИНГУ)

Cs	K	Na	Ca	Mg	Al	B	P	H	C	S	I	Br	Cl	N	O	F
0,8	0,8	0,9	1,0	1,2	1,6	2,0	2,1	2,1	2,5	2,5	2,6	2,8	3,0	3,0	3,5	4,0

### РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

ИОНЫ	H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	
OH <sup>-</sup>		P	P	P	-	P	M	M	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	H	H	H
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	P	P
F <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	M	H	M	P	M	P	P	M	P	-	M	M	H	M	M	M
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	H	P	P	P	P	P
Br <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	M	H	P	P	P	P	P
I <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	-	H	H	P	-	P	P	P
S <sup>2-</sup>	P	P	P	P	H	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	M	M	M	M	H	M	H	-	H	-	-	-	M	-	-	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	M	H	M	P	P	P	P	P	H	P	P	M	P	P	P	P	P
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	-	-	H	-	-	H	H	-	-	-	-
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H	-	P	P	H	H	H	H	H	H	H	-	H	-	-	-	H	-	-	-	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CH <sub>3</sub> COO	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P

### РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au

АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ УМЕНЬШАЕТСЯ →

Таблица 1

**КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ  
НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ**

Название	Формула	Константа диссоциации, $K$ (25°C)	$pK$ (25°C)
Бензойная	$C_6H_5COOH$	$6.3 \cdot 10^{-5}$	4.20
Молочная	$CH_3CH(OH)COOH$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	3.83
Муравьиная	$HCOOH$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	3.75
Уксусная	$CH_3COOH$	$1.74 \cdot 10^{-5}$	4.76
Хлоруксусная	$CH_2ClCOOH$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	2.86
Трихлоруксусная	$CCl_3COOH$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	0.70
Азотистая	$HNO_2$	$6.9 \cdot 10^{-4}$	3.16
Пропионовая	$CH_3CH_2COOH$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	4.87
Валериановая (норм)	$CH_3(CH_2)_3COOH$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	4.86
Мышьяковая ( $K_1, pK_1^{-4}$ )	$H_3AsO_4$	$6.0 \cdot 10^{-3}$	2.22
Мышьяковая ( $K_2, pK_2$ )	$H_3AsO_4$	$1.05 \cdot 10^{-7}$	6.98
Мышьяковая ( $K_3, pK_3$ )	$H_3AsO_4$	$2.95 \cdot 10^{-12}$	11.53
Сернистая ( $K_1, pK_1$ )	$H_2SO_3$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	1.76
Сернистая ( $K_2, pK_2$ )	$H_2SO_3$	$6.2 \cdot 10^{-8}$	7.20
Угольная, ( $K_1, pK_1$ )	$H_2CO_3 (CO_2 + H_2O)$	$4.5 \cdot 10^{-7}$	6.35
Угольная, ( $K_2, pK_2$ )	$H_2CO_3 (CO_2 + H_2O)$	$4.8 \cdot 10^{-11}$	10.32
Фосфорная, ( $K_1, pK_1$ )	$H_3PO_4$ ( <i>орто</i> )	$7.1 \cdot 10^{-3}$	2.15
Фосфорная, ( $K_2, pK_2$ )	$H_3PO_4$ ( <i>орто</i> )	$6.2 \cdot 10^{-8}$	7.21
Фосфорная, ( $K_3, pK_3$ )	$H_3PO_4$ ( <i>орто</i> )	$5.0 \cdot 10^{-13}$	12.0
ЭДТА ( $K_1, pK_1$ )		$1.0 \cdot 10^{-2}$	2.00
ЭДТА ( $K_2, pK_2$ )		$2.1 \cdot 10^{-3}$	2.67
ЭДТА ( $K_3, pK_3$ )		$6.9 \cdot 10^{-7}$	6.16
ЭДТА ( $K_4, pK_4$ )		$5.5 \cdot 10^{-11}$	10.26
Аммиак	$NH_3 + H_2O$	$1.76 \cdot 10^{-5}$	4.755
Мочевина	$CO(NH_2)_2 + H_2O$	$1.5 \cdot 10^{-14}$	13.82
Сероводородная ( $K_1, pK_1$ )	$H_2S$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	1,85
Сероводородная ( $K_2, pK_2$ )	$H_2S$	$6.2 \cdot 10^{-8}$	7,20

**ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ  
МАЛОРАСТВОРИМЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ 25°C**

<b>Электролит</b>	<b>ПР</b>	<b>Электролит</b>	<b>ПР</b>
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-16}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$8,2 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$4 \cdot 10^{-38}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	FePO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-22}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-12}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
Ag <sub>2</sub> S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	MgCO <sub>3</sub>	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-12}$
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-13}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$5 \cdot 10^{-33}$	MnCO <sub>3</sub>	$1,8 \cdot 10^{-11}$
AlPO <sub>4</sub>	$5,7 \cdot 10^{-19}$	Mn(OH) <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-14}$
BaCO <sub>3</sub>	$5,1 \cdot 10^{-9}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
BaCrO <sub>4</sub>	$1,2 \cdot 10^{-10}$	Ni(OH) <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-6}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbBr <sub>2</sub>	$9,1 \cdot 10^{-6}$
Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$6,0 \cdot 10^{-39}$	PbCO <sub>3</sub>	$7,5 \cdot 10^{-14}$
BeCO <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-3}$	PbCl <sub>2</sub>	$1,56 \cdot 10^{-5}$
CaCO <sub>3</sub>	$4,8 \cdot 10^{-9}$	PbF <sub>2</sub>	$2,7 \cdot 10^{-8}$
CaF <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-11}$	PbI <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-9}$
CaHPO <sub>4</sub>	$2,7 \cdot 10^{-7}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-3}$	PbSO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaSO <sub>4</sub>	$9,1 \cdot 10^{-8}$	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$7,9 \cdot 10^{-43}$
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-29}$	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1,6 \cdot 10^{-93}$
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	SrCO <sub>3</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CoCO <sub>3</sub>	$1,4 \cdot 10^{-13}$	SrCrO <sub>4</sub>	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Co(OH) <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-16}$	SrF <sub>2</sub>	$2,5 \cdot 10^{-9}$
α-CoS	$4,0 \cdot 10^{-21}$	SrSO <sub>4</sub>	$3,2 \cdot 10^{-7}$
β-CoS	$2,0 \cdot 10^{-25}$	ZnCO <sub>3</sub>	$1,4 \cdot 10^{-14}$
CrPO <sub>4</sub>	$1,0 \cdot 10^{-17}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-17}$
CuCO <sub>3</sub>	$1,6 \cdot 10^{-19}$	α-ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$
Cu(OH) <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-19}$	β-ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$9,1 \cdot 10^{-33}$

**СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ  
ПОТЕНЦИАЛЫ ПРИ 25 °С**

Полуреакции: Окисл. форма → Восстановл. форма	E <sup>0</sup> , В
$F_2 + 2 e \rightarrow 2F^-$	2,87
$MnO_4 + 8H^+ + 5 e \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$	1,52
$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Pb + 2 H_2O$	1,46
$ClO_3^- + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 3H_2O$	1,45
$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	1,42
$Cl_2 + 2e \rightarrow 2 Cl^-$	1,36
$Cr_2O_7 + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7 H_2O$	1,35
$2NO_3^- + 12H^+ + 10e \rightarrow N_2 + 6 H_2O$	1,24
$Pt^{2+} + 2e \rightarrow Pt$	1,20
$Br_2 + 2e \rightarrow 2Br^-$	1,07
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$	0,96
$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	0,87
$Hg^{2+} + 2e \rightarrow Hg$	0,86
$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0,80
$NO_3^- + 2H^+ + e \rightarrow NO_2 + H_2O$	0,78
$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	0,77
$MnO_4^- + 2 H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0,57
$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{2-}$	0,54
$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$	0,54
$Cu^+ + e \rightarrow Cu$	0,52
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0,34
$Bi^{3+} + 3 e \rightarrow Bi$	0,23
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightarrow SO_2 + 2H_2O$	0,20
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e \rightarrow S^{2-} + 4 H_2O$	0,15
$2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2$	0
$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb^0$	-0,13
$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	-0,14
$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0,25
$Co^{2+} + 2e \rightarrow Co$	-0,28
$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$	-0,40
$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0,44
$S + 2e \rightarrow S^{2-}$	-0,45
$Cr^{3+} + 3e \rightarrow Cr^0$	-0,71
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,76
$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn$	-1,05
$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1,67
$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2,34
$Na^+ + e \rightarrow Na$	-2,71
$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	-2,87
$Sr^{2+} + 2e \rightarrow Sr$	-2,89
$Ba^{2+} + 2e \rightarrow Ba$	-2,90
$K^+ + e \rightarrow K$	-2,92
$Rb^+ + e \rightarrow Rb$	-2,99
$Li^+ + e \rightarrow Li$	-3,02

## КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Название индикатора	Интервал рН		Изменение окраски	
	в воде	в ацетоне	кислая форма	щелочная форма
Метиловый фиолетовый	0,13-0,5	-	желтая	зеленая
Метиловый зеленый	0,1-2,0	-	желтая	зеленая
Метиловый фиолетовый (2-й переход)	1,0-1,5	-	зеленая	синяя
Тимоловый синий	1,2-2,8	2,4-4,0	красная	желтая
Тропеолин 00	1,4-3,2	-	красная	желтая
Метиловый фиолетовый	2,0-3,0	-	синяя	фиолетовая
$\beta$ -Динитрофенол	2,4-4,0	-	бесцветная	желтая
$\alpha$ -Динитрофенол	2,8-4,4	-	бесцветная	желтая
Метиловый оранжевый	3,0-4,4	1,0-2,7	красная	желтая
Бромфеноловый синий	3,0-4,6	6,5-8,3	желтая	синяя
Конго-красный	3,0-5,2	-	сине-фиолетовая	красная
Ализариновый красный	3,7—5,2	-	желтая	фиолетовая.
$\gamma$ -Динитрофенол	4,0-5,4	-	бесцветная	желтая
Метиловый красный	4,4-6,2	1,7-3,7	красная	желтая
<i>n</i> -Нитрофенол	5,6-7,6	-	бесцветная	желтая
Бромтимоловый синий	6,0-7,6	11,4-12,8	желтая	синяя
Нейтральный красный	6,8-8,0	-	красная	желтая
Тропеолин 000	7,6-9,0	-	коричнево-желтая	малиново-красная
Тимоловый синий	8,0-9,6	-	желтая	синяя
Фенолфталеин	8,2—10,0	-	бесцветная	красная
Тимолфталеин	9,4-10,5	-	бесцветная	синяя
Тропеолин 0	11,0-13,0	-	желтая	оранжево-коричневая
Индигокармин	11,6-14,0	-	синяя	желтая
1, 3, 5-Тринитробензол	12,2-14,0	-	бесцветная	оранжевая

## ЗНАЧЕНИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ

Величина	Обозначение	Значение
Скорость света в вакууме	$c$	$299792458 \text{ м} \times \text{с}^{-1}$
Элементарный заряд	$e$	$1,6021892 \times 10^{-19} \text{ К}$
Постоянная Планка	$h$	$6,626176 \times 10^{-34} \text{ Дж} \times \text{с}$
Постоянная Авогадро	$\underline{N}_A$	$6,022045 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Масса покоя электрона	$m_e$	$0,9109534 \times 10^{-30} \text{ кг}$ $5,4858026 \times 10^{-4} \text{ а. е. м.}$
Отношение заряда электрона к его массе	$e/m_e$	$1,7588047 \times 10^{-11} \text{ К/кг}^{-1}$
Масса покоя протона	$m_p$	$1,6726485 \times 10^{-27} \text{ кг}$ $1,007276470 \text{ а. е. м.}$
Масса покоя нейтрона	$m_n$	$1,6749543 \times 10^{-27} \text{ кг}$ $1,008665012 \text{ а. е. м.}$
Постоянная Фарадея	$\underline{F} = \underline{N}_A e$	$9,648456 \times 10^4 \text{ К/моль}$
Постоянная Ридберга	$R_{\text{џ}}$	$1,097373177 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$
Радиус Бора	$a_0 = a/4 \text{ п} R_{\text{џ}}$	$0,52917706 \times 10^{-10} \text{ м}$
Универсальная газовая постоянная	$R$	$8,314441 \text{ Дж/(К} \times \text{моль)}$
Постоянная Больцмана	$k = R/\underline{N}_A$	$1,380662 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}$
Гравитационная постоянная	$G$	$6,6720 \times 10^{-11} \text{ Н} \times \text{м}^2/\text{кг}^2$

Таблица 6

**СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ЗНАЧЕНИЯМИ  
ФИЗИЧЕСКИХ ЕДИНИЦ ЭНЕРГИИ**

Единица измерения	Сокращенное обозначение	Эрг	Джоуль	Килограмм-метр	Ватт-час	Калория	Электрон вольт
Эрг	<i>эрг</i>	1	$10^{-7}$	$1.02 \cdot 10^{-8}$	$2.778 \cdot 10^{-11}$	$2.388 \cdot 10^{-8}$	$6.242 \cdot 10^{11}$
Джоуль	<i>Дж (Вт·с)</i>	$10^7$	1	0.10197	$2.778 \cdot 10^{-4}$	0.23889	$6.242 \cdot 10^{18}$
Килограмм-метр	<i>кГм</i>	$9.807 \cdot 10^7$	9.8066	1	$2.724 \cdot 10^{-3}$	2.3427	$6.121 \cdot 10^{19}$
Ватт-час	<i>Вт·ч</i>	$3.60 \cdot 10^{10}$	$3.60 \cdot 10^3$	$3.671 \cdot 10^2$	1	$8.60 \cdot 10^2$	$2.25 \cdot 10^{22}$
Калория	<i>кал</i>	$4.187 \cdot 10^7$	4.1868	0.42685	$1.163 \cdot 10^{-3}$	1	$2.613 \cdot 10^{19}$
Электрон вольт	<i>эВ</i>	$1.61 \cdot 10^{-12}$	$1.602 \cdot 10^{-19}$	$1.634 \cdot 10^{-20}$	$4.450 \cdot 10^{-23}$	$3.828 \cdot 10^{-20}$	1

Таблица 7

**СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ЗНАЧЕНИЯМИ  
ФИЗИЧЕСКИХ ЕДИНИЦ ДЛИНЫ**

Единица измерения	Сокращенное обозначение	Ангстрем	Нанометр	Микрометр	Миллиметр	Сантиметр
Ангстрем	<i>А</i>	1	$10^{-1}$	$10^{-4}$	$10^{-7}$	$10^{-8}$
Нанометр	<i>нм</i>	10	1	$10^{-3}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$
Микрометр (микрон)	<i>мкм</i>	$10^4$	$10^3$	1	$10^{-3}$	$10^{-4}$
Миллиметр	<i>мм</i>	$10^7$	$10^6$	$10^3$	1	$10^{-1}$
Сантиметр	<i>см</i>	$10^8$	$10^7$	$10^4$	10	1
Метр	<i>м</i>	$10^{10}$	10	$10^6$	$10^3$	$10^2$
Километр	<i>км</i>	$10^{13}$	$10^{12}$	$10^9$	$10^6$	$10^5$

Таблица 8

**СООТВЕТСТВИЕ ОКРАСКИ РАСТВОРА ЦВЕТУ СВЕТОФИЛЬТРА  
ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ**

Длина волны $\lambda_{\text{погл}}$ , нм	Окраска раствора	Цвет светофильтра
380–420	Желто-зеленая	Фиолетовый
420–440	Желтая	Синий
440–470	Оранжевая	Голубой
470–500	Красная	Сине-зеленый
500–520	Пурпурная	Зеленый
520–550	Фиолетовая	Желто-зеленый
550–580	Синяя	Желтый
580–620	Голубая	Оранжевый
620–680	Сине-зеленая	Красный
680–780	Зеленая	Пурпурный

Таблица 9

**ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА СТЬЮДЕНТА  
ДЛЯ РАСЧЕТА ДОВЕРИТЕЛЬНЫХ ИНТЕРВАЛОВ**

Число измерений, n	Число степеней свободы k = n-1	Доверительная вероятность, процент				
		80	90	95	99	99,9
2	1	3,08	6,31	12,70	63,7	637
3	2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
4	3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,9
5	4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,60
6	5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,86
7	6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
8	7	1,42	1,90	2,56	3,50	5,40
9	8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
10	9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78



## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
Правила работы в аналитической лаборатории и техника безопасности.....	5
Общие требования к выполнению лабораторных работ и ведению лабораторного журнала.....	7
<b>1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ</b> .....	8
1.1. Анализ катионов.....	9
Лабораторная работа №1. Качественные реакции катионов I и II аналитических групп.....	10
1.2. Анализ смеси катионов I и II аналитических групп.....	17
1.3. Анализ анионов.....	21
Лабораторная работа №2. Качественные реакции анионов.....	22
1.4. Анализ смеси анионов I – III аналитических групп.....	28
Лабораторная работа №3. Анализ сухой соли неизвестного состава.....	32
<b>2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ</b> .....	37
2.1. Ошибки в количественном анализе.....	38
2.2. Обработка результатов эксперимента методами математической статистики.....	39
2.3. Гравиметрический метод анализа.....	42
Лабораторная работа №4. Определение влажности пищевых продуктов.....	47
2.4. Титриметрический метод анализа.....	49
2.5. Кислотно-основное титрование.....	54
Лабораторная работа № 5. Кислотно-основное титрование. Определение содержания щелочи в растворе.....	60
<b>3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА</b> .....	66
3.1. Оптические методы анализа.....	67
3.1.1. Рефрактометрический метод анализа.....	73
Лабораторная работа № 6. Определение содержания сахарозы в растворах.....	74
3.1.2. Фотозлектроколориметрический метод анализа (фотометрия).....	75
Лабораторная работа №7. Фотоколориметрическое определение хрома в хромате калия.....	78
3.2. Электрохимические методы анализа.....	81

Потенциометрический метод анализа.....	82
Лабораторная работа № 8. Определение концентрации хлороводородной кислоты.....	89
3.3. Хроматография.....	92
3.3.1. Хроматографический метод разделения и концентрирования.....	92
3.3.2. Хроматографический метод анализа.....	95
Лабораторная работа № 9. Анализ смеси катионов методом бумажной распределительной хроматографии.....	97
<b>4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ.....</b>	<b>100</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>118</b>
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....</b>	<b>119</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ.....</b>	<b>120</b>

# **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

*Лабораторный практикум*

**Поддубных Людмила Петровна**

Редактор Л.Э. Трибис

Санитарно-эпидемиологическое заключение № 24.49.04.953.П. 000381.09.03 от 25.09.2003 г.

Подписано в печать 29.08.2014. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.

Печать – ризограф. Усл. печ. л. 8,5. Тираж 110 экз. Заказ №

Издательство Красноярского государственного аграрного университета  
660017, Красноярск, ул. Ленина, 117