

**ФГБОУ ВО «СТАВРОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Кафедра химии и защиты растений

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ
СТУДЕНТОВ**

Ф.И. студента _____

Факультет _____

Курс _____

Группа _____

Ф.И.О. преподавателя _____

Ставрополь
СЕКВОЙЯ
2020

УДК 543.061 (062)
ББК 24.1.я 7
А64

Рекомендовано к изданию методической
комиссией факультета экологии и ландшафтной
архитектуры Ставропольского ГАУ
(протокол № 8 от 12 марта 2019 г.)

Авторский коллектив:

Волосова Е.В., кандидат биологических наук, доцент
Шипуля А.Н., кандидат химических наук, доцент
Пашкова Е.В., кандидат технических наук, доцент
Безгина Ю.А., кандидат сельскохозяйственных наук, доцент
Глазунова Н.Н., кандидат биологических наук, доцент

Рецензенты:

Белик Е.В., кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО СтГМУ
Денисова Е.В., кандидат биологических наук, доцент ФГАОУ ВО СКФУ

А64 **Физико-химические методы анализа:** учебно-методическое пособие для самостоятельной работы студентов / сост. Е.В. Волосова, А.Н. Шипуля, Е.В. Пашкова, Ю.А. Безгина, Н.Н. Глазунова. – Ставрополь : СЕКВОЙЯ, 2020. – 196 с .

Настоящее пособие предназначено для оказания методической помощи студентам в выполнении лабораторных работ и подготовки к практическим занятиям по основным разделам программы курса «Физико-химические методы исследований».

Качественный и количественный методы анализа предусматривают изучение теоретических вопросов в процессе подготовки к занятиям, запись основных химических формул и химических реакций, оформление опытных данных в виде таблиц, их анализ и заключение.

Предназначено для студентов аграрных вузов, обучающихся по направлениям подготовки бакалавриата 05.03.06 - Экология и природопользование очной и заочной формы обучения.

УДК 543.061 (062)
ББК 24.1.я 7

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Правила работы в лаборатории	6
Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории	7
Правила обращения с реактивами	12
Химическая посуда, приборы и оборудование	13
Входное тестирование при подготовке к выполнению лабораторного практикума	21
Раздел I. Общие теоретические основы аналитической химии	24
Предмет, задачи, значение аналитической химии. Классификация методов анализа	24
Основные типы химических реакций, используемые в аналитическом анализе	30
Раздел II. Качественный анализ	40
Основные понятия качественного анализа	40
Общая характеристика и ход анализа катионов четырех аналитических групп	45
Работа № 1 Первая аналитическая группа катионов (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} и др.)	54
Работа № 2 Вторая аналитическая группа катионов (Ca^{2+} , Ba^{2+} и др.)	59
Работа № 3 Третья аналитическая группа катионов (Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} и др.)	65
Работа № 4 Четвертая аналитическая группа катионов (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+})	71
Общая характеристика и ход анализа анионов трех аналитических групп	78
Работа № 5 Анализ анионов (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} - 1-я группа; Cl^- , Br^- , I^- - 2-я группа; NO_3^- - 3-я группа)	81
Раздел III. Количественный анализ	86
Основные понятия и методы количественного анализа. Метрология в аналитической химии	86
Гравиметрический метод анализа	91
Работа № 6 Определение содержания бария в анализируемом растворе методом осаждения	99
Основные понятия титриметрического анализа	103
Работа № 7 Определение нормальной концентрации и титра раствора HCl по раствору $Na_2B_4O_7$. Определение карбонатной жесткости воды методом кислотно-основного титрования	112
Оптические методы анализа. Фотометрический анализ	120
Работа № 8 Определение содержания меди в анализируемом растворе фотоколориметрическим методом	126
Электрохимические методы. Потенциометрический метод анализа	131

Работа № 9	Определение концентрации щелочи в растворе методом потенциометрического титрования	137
	Электрохимические методы. Кондуктометрический метод анализа	142
Работа № 10	Определение нормальности кислоты методом кондуктометрического титрования	148
	Методы разделения веществ. Хроматографические методы анализа	154
	Спектроскопические методы анализа	162
	Биологические методы анализа. Анализ конкретных объектов	171
	Примерный перечень вопросов для подготовки к контрольным точкам по дисциплине «Физико-химические методы исследований»	179
	Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины «Физико-химические методы исследований»	183
	Рекомендуемый перечень тем рефератов по дисциплине «Физико-химические методы исследований»	185
	Рекомендуемый перечень вопросов итогового контроля по дисциплине «Физико-химические методы исследований»	187
Приложения		190

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторные и практические занятия являются важным этапом в изучении аналитической химии и физико-химических методов анализа. Использование данного учебно-методического пособия способствует глубокому усвоению учебного материала, приучает студентов кратко и четко излагать суть рассматриваемых вопросов, овладевают навыками и техникой химического эксперимента, формирует умение анализировать фактический материал.

В пособии нужно кратко описывать опыты, приводить формулы и расчеты, составлять уравнения химических реакций и выводы. Правильное учебно-методическое пособие дает ценный материал для подготовки к зачету по дисциплине.

Настоящее пособие является основным рабочим документом студента при выполнении лабораторно-практических занятий. Подготовка к занятию должна начинаться с изучения лекционного материала и разделов учебного материала, которые указаны в данном пособии. В конце работы необходимо провести анализ полученных данных и сделать заключение.

В конце занятия оформленную работу в пособии студент должен сдать пре-подавателю на проверку .

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ

Для работы в лаборатории отводится рабочий стол на 1-2 студентов, который необходимо содержать в чистоте и порядке, не загромождать посторонними для данной работы предметами.

1. Химические реактивы хранят в определенном для каждого вещества месте, в закрытых банках, склянках и других толстостенных сосудах. На каждой банке должна быть наклеена этикетка с точными названиями и формулой вещества, и подробной характеристикой (концентрация, плотность, чистота и т. п.). Запрещается хранить склянки с реактивами без пробок, без этикеток или в неисправной и непригодной таре.

2. Ядовитые химические вещества хранят в отдельных запирающихся шкафчиках в строгом соответствии со специальными правилами и инструкциями по их хранению.

3. При работе с реактивами следует соблюдать частоту и аккуратность, выполнять следующие **правила:**

а) склянки и банки с жидкими и сухими реактивами держать всегда закрытыми; открывать их только при взятии реактивов и сразу же закрывать;

б) закрывать склянки и банки нужно их же пробками или крышками, ни в коем случае нельзя закрывать их пробками или крышками, взятыми от других сосудов, так как при этом реактивы загрязняются и становятся непригодными для использования;

в) если взято больше реактива, чем требуется, нельзя высыпать или выливать излишек обратно в сосуд, в котором он хранится, ибо таким образом можно загрязнить весь запас реактива;

г) реактивы общего пользования не следует уносить на свой рабочий стол; надо соблюдать установленный порядок в расположении сосудов с реактивами, как общего, так и индивидуального пользования;

д) остатки растворов солей серебра выливают в специальные банки, находящиеся в вытяжных шкафах;

е) при взятии жидких реактивов склянку с жидкостью держат так, чтобы этикетка всегда оставалась сверху и жидкость не попадала на нее;

ж) при взятии реактива пробку или крышку надо держать в руке или положить на стол, так чтобы входящая в горло склянки сторона пробки или внутренняя часть крышки не касалась стола;

з) во всех случаях (за исключением тех, когда указана точная мера) надо брать самую минимальную дозу реактивов (например, раствора 1—2 капли);

и) категорически запрещается пробовать реактивы на вкус, так как многие из них ядовиты;

к) растворы, содержащие соли ртути, сливают в специальные банки; их нельзя выливать в раковину, так как соли ртути реагируют с чугуном труб, выделяя металлическую ртуть, собирающуюся в коленах коммуникации; при ремонтных работах она выливается и отравляет воздух парами

ртути;

л) нельзя хранить растворы щелочей и концентрированных кислот в стеклянной тонкостенной посуде: стекло разъедается и легко разбивается.

5. Остатки крепких кислот выливают в специальные банки.

6. Горячие предметы следует ставить только на асбестовую сетку, но не прямо на стол.

7. В лаборатории необходимо соблюдать тишину и дисциплину.

8. В случае неудачи опыта следует продумать все сначала, посоветоваться с преподавателем и снова приступить к работе.

9. Для записи хода лабораторных работ каждый должен иметь тетрадь, на обложке, которой нужно указать свою фамилию, факультет и номер группы.

10. После окончания работы следует вымыть посуду и привести в порядок рабочее место. Только убедившись, что все убрано, горелки и электроприборы выключены - можно уходить из лаборатории.

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

1. В лаборатории обязательно должны быть огнетушитель, ящик с песком, одеяло и аптечка с медикаментами.

2. При работе с ядовитыми, огне- и взрывоопасными веществами в лаборатории должно находиться не менее двух человек, чтобы при необходимости оказать помощь пострадавшему.

3. Нельзя зажигать какие-либо газы или пары, не убедившись предварительно испытанием, что они не содержат примеси воздуха, так как смесь всякого горючего газа с воздухом в определенных объемах взрывается.

4. При работе с горючими газами следует обращать особое внимание на такие газы, как водород, оксид углерода (II), сероводород, светильный газ, метан, этан, этилен, пропан, ацетилен и др.

5. Категорически запрещается оставлять и хранить в газометре водород, ацетилен, этилен, метан и другие газы, образующие с воздухом гремучую смесь.

6. Смесь ацетилена с кислородом нельзя воспламенять даже в открытых цилиндрах!

7. При разбавлении концентрированных кислот, особенно серной, следует вливать кислоту в воду, а не наоборот.

Если пролита низкокипящая жидкость, нужно немедленно погасить все газовые горелки и выключить электроплитки; пролитое вещество засыпать песком или собрать тряпками, затем песок и тряпки удалить; место, где была пролита жидкость, хорошо промыть водой.

8. Ни в коем случае нельзя засасывать едкие и ядовитые жидкости в пипетку ртом во избежание ожога полости рта или отравления. Концентрированные щелочи, кислоты и другие едкие или ядовитые вещества набирают в пипетку с помощью резиновой груши, специальных автоматических пипеток или шприца.

10. Встряхивать жидкости следует только в закрытой посуде; закрывать отверстие пробирки пальцем запрещается.

11. Взвешивать ядовитые вещества разрешается только под тягой. Все работы с концентрированными кислотами, щелочами и другими едкими и ядовитыми веществами производят в резиновых перчатках и защитных очках. При работе с токсичными и агрессивными веществами следует заблаговременно подготовить нейтрализующие и дегазирующие средства, которые размещают поблизости от места выполнения опытов.

12. Вставляя стеклянную трубку в просверленную пробку, нужно смочить трубку и держать пальцами возможно ближе к вставляемому в пробку концу.

13. Горючие, легко воспламеняющиеся и низко кипящие жидкости (сероуглерод, эфир, ацетон, бензин и т.п.) следует хранить в толстостенных склянках или других сосудах, помещенных в железный, выложенный асбестом и плотно закрывающийся ящик.

14. Литий, натрий и калий хранят под слоем керосина или масла, не содержащих влаги; на эти вещества не должна попасть вода или другие вещества, способные вступить с ними в химическую реакцию. Даже при соприкосновении с влажной кожей или одеждой калий и натрий воспламеняются и могут причинить ожоги. Все работы с ними необходимо производить в защитных очках и в перчатках на чистом, сухом столе. Выбрасывать обрезки натрия и калия в мусорные ящики, банки, ведра, корзины и т. п., а также в канализацию нельзя.

15. Ртуть хранят в толстостенных плотно закрывающихся сосудах. Переливание ртути и наполнение ею приборов производят только над ванной или кюветой, так чтобы не пролить ртуть на стол или на пол. Пролитую ртуть нужно немедленно собрать водоструйным вакуумным насосом с присоединенной к нему «ловушкой» (склянкой Дрекселя), заполненной водой; на второе отверстие ловушки надевают резиновый шланг, который подводят к ртути и засасывают ее насосом в ловушку. Небольшие капли ртути собирают пластинками из меди или белой жести. Приставшие к амальгамированной поверхности капельки ртути стряхивают в сосуд с водой и плотно закрывают резиновой пробкой. Недопустимо выливать ртуть в канализацию.

Категорически запрещается брать ртуть руками, а также отсасывать ее ртом.

При очистке от ртути после обычного промывания и тщательного ополаскивания водой посуду следует промыть 3%-ным раствором иодида калия. В барометрах и других приборах, где ртуть находится в открытых сосудах, во избежание испарения ртути необходимо заливать ее 1-2 миллиметровым слоем чистого глицерина или вазелинового масла.

16. Ввиду огнеопасности и ядовитости белого фосфора необходимо проявлять при работе осторожность и строго соблюдать правила обращения с ним. Хранить фосфор следует под водой в толстостенной банке коричневого стекла с притертой пробкой или с пробкой, залитой парафином, брать его только щипцами или пинцетом. Резать фосфор следует только в толстостенном сосуде (фарфоровая ступка, толстостенный кристаллизатор, плоскодонная фарфоровая чашка) и под водой, лучше при температуре 25-30°C (не выше, так как при 44°C фосфор плавится). В холодной воде фосфор хрупок и при резании крошится. Отрезанные и вынутые из воды кусочки белого фосфора перед употреблением следует высушить, слегка отжимая кусочки фосфора между листами фильтровальной бумаги, сложенной в несколько слоев. При этом не следует сильно нажимать на фосфор, тереть его бумагой.

17. Опыты, которые сопровождаются вспышками, взрывами, разбрызгиванием веществ, проводят за подвижным экраном из стекла или пластика.

Кроме изложенных выше указаний по технике безопасности в описании соответствующих опытов указаны дополнительные меры предосторожности, которые необходимо соблюдать, подготавливая и выполняя опыты.

ОКАЗАНИЕ ПЕРВОЙ ПОМОЩИ

При ранениях. Различают ранения: а) с повреждением вен и б) с повреждением артерий. В первом случае кровь из раны вытекает медленно, во втором бьет струей. При ранении руки без повреждения артерии удаляют кровь вокруг раны ватой, смоченной слабым раствором спирта или раствором перманганата калия. Затем смазывают рану настойкой йода и перевязывают чистым бинтом. В случае сильного кровотечения следует туго перевязать рану выше пореза жгутом или толстой резиновой трубкой, завязав ее узлом. Для этой цели можно также использовать веревку, полотенце или, наконец, носовой платок, скрутив его жгутом. Удалив кровь с кожи вокруг раны, накладывают несколько слоев стерильной марли и толстый слой ваты и бинтуют. Пострадавшего следует немедленно отправить в амбулаторию.

При глубоком порезе лица или другого места, на которое нельзя наложить жгут, на место ранения накладывают большой кусок марли - там-

пон; его следует держать крепко прижатым к ране, чтобы задержать кровь. Пострадавшего необходимо немедленно отправить к врачу.

При ожогах. При ожоге горячей жидкостью или горячим предметом обожженное место, если возможно, следует немедленно погрузить в свежеприготовленный раствор перманганата калия. Концентрация раствора должна быть тем больше, чем сильнее ожог. Затем смазать обожженное место мазью от ожога или вазелиновым маслом, или же присыпать пищевой содой и забинтовать. Очень хорошее средство при небольших ожогах - винный спирт. Смочив вату спиртом, прикладывают ее к месту ожога на 2-3 мин. В случае серьезного ожога на значительном участке кожи прикладывают ко всей обожженной поверхности компресс из раствора перманганата калия или танина и немедленно отправляют пострадавшего к врачу.

При ожоге рук или лица серной кислотой необходимо быстро смыть кислоту большим количеством воды, а затем 10%-ным раствором соды. Ни в коем случае нельзя смывать кислоту мылом, так как выделяющиеся при этом жирные кислоты не позволяют хорошо удалить кислоту. При ожогах фтороводородной кислотой пользуются 2%-ным раствором CaCl_2 или 20%-ной суспензией оксида магния в глицерине. Ожоги, причиненные горящим фосфором, чрезвычайно болезненны и очень медленно заживают. Обожженное место немедленно и тщательно промывают раствором перманганата калия (1:10) или медного купороса (1:10), после этого водой, а затем накладывают компресс из ваты, пропитанной 2%-ным раствором медного купороса. Рану, образовавшуюся от ожога, нельзя лечить мазью от ожогов или маслом, так как белый фосфор растворим в жирах, и таким путем еще больше распространится по коже. Не ограничиваясь принятыми мерами первой помощи, необходимо, не откладывая, обратиться к врачу, так как возможно отравление фосфором через рану. Едкие щелочи сильно действуют на кожу и, особенно на слизистые оболочки. Очень опасно попадание даже мельчайших частиц щелочи в глаза. При поражении тела и глаз щелочью смывают ее водой до тех пор, пока участок, на который она попала, не перестанет быть скользким. Затем промывают 2%-ным (по объему) раствором уксусной кислоты. При поражении кислотами глаза промывают большими количествами воды, а затем 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия (питьевая сода). При ожоге полости рта щелочью следует прополоскать рот 3%-ным раствором борной кислоты, а при ожогах кислотой - 5%-ным раствором гидрокарбоната натрия. Оксид кальция (негашеная известь) вызывает раздражение слизистых оболочек и кожи, обжигает (очень опасно попадание в глаза). Первая помощь та же, что и при поражении щелочами.

При отравлениях.

Аммиаком. Немедленно вдыхать пары уксусной кислоты. Затем принять внутрь молоко, белок, лимонный сок или уксус.

Оксидами азота. Вдыхать чистый кислород. Обратиться к врачу.

Бромом. При отравлении парами брома умеренно вдыхать пары аммиака или нюхать слабый раствор сероводородной воды. При ожоге бромом рук или лица промыть обожженное место раствором тиосульфата натрия и наложить ланолин или другой жир. Обратиться к врачу.

Бензином, бензолом. Дать рвотное, затем произвести искусственное дыхание и растирание тела. Дать валериановые капли.

Йодной настойкой. Принимать внутрь крахмальный клейстер или 1%-ный раствор тиосульфата натрия: сразу 100 мл, а затем 2 - 3 раза через каждые 10 мин по столовой ложке.

Метиловым спиртом. Немедленно дать вдыхать кислород. Срочно вызвать скорую помощь.

Оксидом углерода (II). Больного немедленно перевести в хорошо проветриваемое помещение, дать вдыхать кислород. При затрудненном дыхании применить искусственное дыхание. Немедленно вызвать врача.

Ртутными соединениями. В случае растворимых ртутных соединений немедленно вызвать рвоту. До прибытия врача больному дать молоко и яичный белок, предварительно смешав их. Хорошо также дать взвесь активированного угля в воде. Нужна немедленная медицинская помощь.

Свинцовыми соединениями. Принять внутрь раствор сульфата натрия (1:10) или сульфата магния (1:10) в теплой воде, а также молоко, яичный белок, большое количество активированного угля в воде.

Сероводородом. В легких случаях - свежий воздух, в тяжелых - искусственное дыхание, кислород.

Оксидом серы (IV). Пострадавшего вывести на свежий воздух; если отравление тяжелое, применить искусственное, дыхание.

Парами дисульфида углерода (сероуглеродом). Пострадавшего немедленно перевести в другое помещение, на свежий воздух, тотчас же вызвать врача. До прихода врача — теплые ванны, молоко, искусственное дыхание.

Серной кислотой. Немедленно вызвать врача, так как необходимо промывание желудка. Дать выпить раствор жженой магнезии MgO (15,0 г в 1 л воды), затем раствор яичного белка (пять белков на 1 л воды). **Вызывать рвоту противопоказано.**

Синильной кислотой, цианидом калия. Дать рвотное и немедленно вызвать скорую помощь. До ее прибытия делать искусственное дыхание, холодное обливание затылка (с высоты 50 см) и растирание. Поить концентриро-

ванными раствором глюкозы или сахара.

Соляной или уксусной кислотой. Дать оксид кальция, жженую магнезию в воде, молоко. При стесненном дыхании применить искусственное дыхание. Обратиться к врачу. **Вызывать рвоту противопоказано.**

Фосфором. При отравлении фосфором вызвать рвоту, приняв раствор 1 г медного купороса в 2—3 л воды. Давать больному кусочки льда. Молоко и жиры противопоказаны.

Фтороводородной кислотой. Немедленно вызвать врача, так как необходимо промывание желудка. Дать молоко, яичный белок, раствор хлорида кальция (10:200). **Вызывать рвоту противопоказано.**

Хлором. Пострадавшего вывести на свежий воздух. Давать нюхать смесь слабого раствора аммиака с винным спиртом.

Хромовой кислотой. Пить молоко, яичный белок, раствор гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в сахарной воде. Обратиться к врачу. **Вызывать рвоту противопоказано.** Щавелевой кислотой. Дать оксид кальция (жженую магнезию) в сахарной воде или тертый мел, взболтанный с водой, карбонат магния MgCO_3 . Обратиться к врачу.

ПРАВИЛА ОБРАЩЕНИЯ С РЕАКТИВАМИ

Классификация реактивов

В количественном анализе следует применять более чистые реактивы.

В зависимости от количества примесей отечественные реактивы делят на *химически чистые* (х.ч.) - содержат не более 0,05% примесей, *чистые для анализа* (ч.д.а.) - не более 0,1% примесей, *чистые* (ч.) - 1,0 - 0,1%, *очищенные* (оч.) и *«технические»* (техн.). В последние десятилетия распространены реактивы *особой чистоты* (ос.ч.) и *высшей очистки* (в. оч.). Допустимое содержание примесей устанавливается ГОСТом и указывается на этикетке.

Не следует использовать неизвестные или сомнительные реактивы. При работе следует применять реактив именно той марки, которая указана в прописи. Одну и ту же серию определений, включая и градуировку, необходимо выполнять с реактивом одной и той же партии (номер партии указан на этикетке).

ПРАВИЛА РАБОТЫ С РЕАКТИВАМИ

Твердые реактивы

1. Реактив берут из банки фарфоровым или стеклянным шпателем. Металлический шпатель применять не рекомендуется.

2. Просыпавшийся на стол реактив нельзя высыпать обратно в ту же

банку во избежание загрязнений.

3. Взвешивать реактивы можно только в сухом стакане или на часовом стекле.

4. Отобранную порцию реактива следует пересыпать в чистый и высушенный стакан или бюкс с крышкой; хранить сухие вещества в бумаге ни в коем случае нельзя.

Жидкие реактивы

1. Растворы хранят в склянках, снабженных пробкой (лучше, стеклянной) и четкой этикеткой с указанием названия реактива, его формулы, марки, концентрации и даты приготовления. Применение Г корковых и резиновых пробок нежелательно. В крайнем случае, резиновые пробки перед употреблением надо прокипятить в воде.

2. Растворы веществ, разлагающихся на свету, нужно хранить в темных или желтых склянках.

3. Растворы аммиака и едких щелочей не рекомендуется хранить в стеклянной посуде, так как они при этом загрязняются веществами, перешедшими в раствор из стекла, — соединениями натрия, кальция, кремниевой кислотой и др. Лучше хранить аммиак и щелочи в посуде из полиэтилена.

4. Нельзя класть пробки, закрывающие растворы, прямо на стол; отлитый из склянки реактив нельзя возвращать обратно в склянку и т. д.

5. Все растворы следует готовить на дистиллированной воде, а при определении микропримесей и при работе с особо чистыми веществами пользоваться только дважды перегнанной водой - *бидистиллятом*.

ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА, ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

При полумикроанализе используют массу и объем исследуемого вещества соответственно 0,05-0,5 г и 1-10 мл. Анализ таких малых количеств исследуемого вещества требует специального оборудования и посуды.

1. Пробирки

-цилиндрическая

-коническая

Большинство аналитических операций проводят в цилиндрических и конических пробирках. Конические пробирки называются также центрифужными, так как используются для центрифугирования. Они не всегда удобны в практике полумикроанализа, поскольку в них трудно растворять и промывать уплотненный на дне осадок, полученный после центрифугирования. Однако в таких пробирках легко обнаружить осадок и определить его характер: цвет, кристалличность. Цилиндрические и конические пробирки ставят в специальный штатив (рис 1).

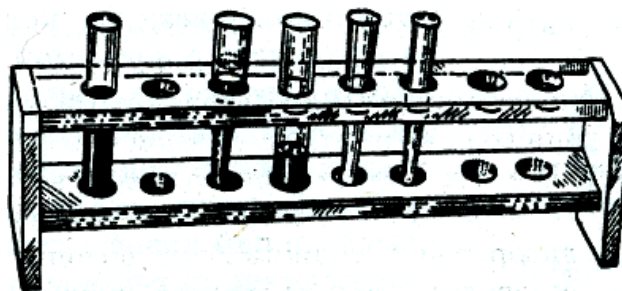


Рис.1. Штатив для пробирок

2. Капиллярная пипетка (рис. 2). Представляет собой стеклянную трубку, нижний конец которой оттянут в капилляр. На верхний конец трубки надет резиновый колпачок или резиновая трубка, плотно закрытая с одного конца стеклянным шариком или отрезком оплавленной стеклянной палочки. Длина пипетки 80-90 мм, емкость около 1 мл.

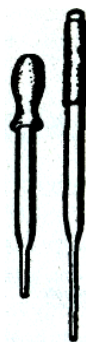


Рис. 2 Капиллярная пипетка

3. Стеклянные палочки. Обычно их диаметр 3-5 мм, длина 7-10 см. Они должны быть хорошо оплавлены.

4. Промывалка (рис. 3). Представляет собой плоскодонную колбу из стекла. Колбу закрывают пробкой (лучше резиновой) с двумя отверстиями, в которые вставляют две стеклянные трубки. Одна из них - короткая, изогнутая под тупым углом, служит для вдувания в колбу воздуха, конец ее находится почти под самой пробкой. Другая трубка - длинная, доходит до самого дна колбы. Ее верхний конец загнут под углом 60-70°, нижний почти касается дна колбы. Верхний конец длинной трубки соединяется с помощью резиновой трубки длиной 4-5 см с короткой стеклянной трубкой, оттянутой на конце в капилляр. Этим достигается подвижность верхней части длинной трубки, что позволяет изменять направление струи жидкости, вытекающей из промывалки. Струя должна быть достаточно тонкой. Иногда в качестве промывалки используют полиэтиленовую банку, в крышке которой просверлено отверстие. Сквозь это отверстие пропускают стеклянную трубку до самого дна банки, а верхний конец загибают под углом 60—70 °С. Если надавить на стенку полиэтиленовой банки правой рукой, то вода начнет вытекать из

верхнего конца трубки, оттянутого в капилляр. На наш взгляд, такой промывалкой пользоваться гораздо удобнее, чем промывалкой из стекла

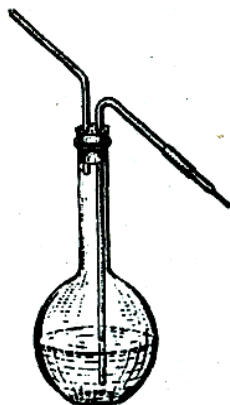


Рис. 3. Промывалка

5. Капельная пластинка (рис. 4). Это фарфоровая пластинка с несколькими углублениями. На ней удобно выполнять цветные реакции, сопровождающиеся характерной окраской осадка или раствора. На капельной пластинке можно проводить параллельно несколько реакций, очищать и мыть ее легче, чем пробирку.

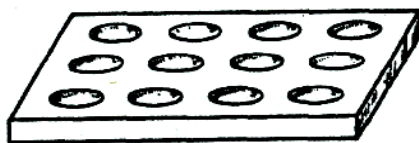


Рис. 4 Капельная пластинка

6. Часовые стекла (рис. 5). Их диаметр 4 - 5 см; они должны быть как можно более выпуклыми. Из пары часовых стекол с шлифованными краями делают газовую камеру (рис. 6), с помощью которой обнаруживают различные газы. На вогнутую поверхность верхнего стекла помещают влажную реактивную бумажку, а реакцию проводят на нижнем стекле.



Рис. 5 Часовое стекло



Рис. 6 Газовая камера

7. Фарфоровые чашки (рис. 7). Они служат для выпаривания или нагревания раствора, их емкость - 6-10 мл.

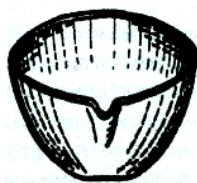


Рис. 7. Фарфоровая чашка для выпаривания раствора

8. Центрифуга (рис. 8). Предназначена для отделения осадка от раствора. Используется центробежная сила, развиваемая при быстром движении ротора центрифуги.

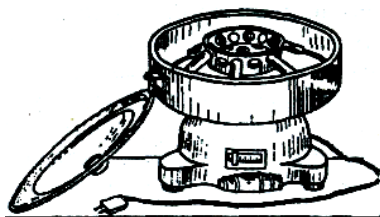


Рис. 8. Центрифуга

9. Водяная баня (рис. 9). Служит для нагревания реакционной смеси в пробирке, которую погружают в кипящую водяную баню. Кипящую водяную баню используют также для упаривания жидкости до небольшого объема.

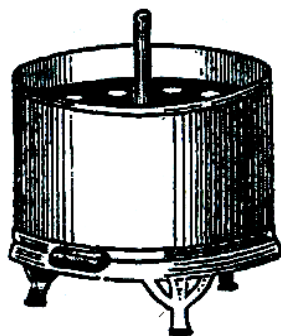


Рис. 9. Водяная баня

Лабораторные технические и аналитические весы

Весы являются важнейшим прибором в химической лаборатории, так как ни один анализ не обходится без определения массы вещества и химической посуды, в которую помещают взвешиваемое вещество.

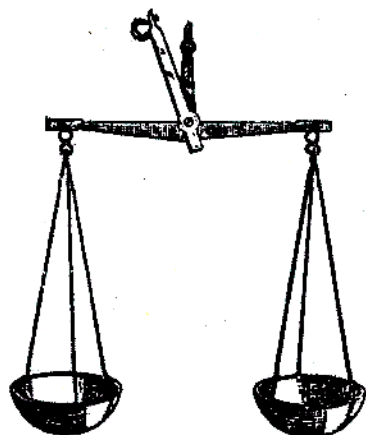


Рис. 10. Аптечные весы

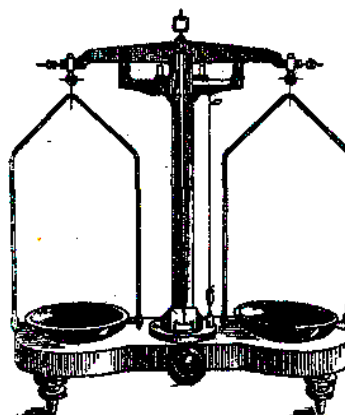


Рис. 11. Лабораторные технические весы

Для удобства классификации традиционно выделяют общелабораторные, или технические весы, и лабораторные аналитические весы. Технические весы предназначены для технических анализов и взвешивания навесок, не требующих высокой точности. Среди *технических* весов различают весы аптечные ВА-4 (рис. 10) и собственно технические весы (рис 11), иногда называемые теххимическими весами. Максимальная нагрузка аптечных весов не превышает 100 г. Их вешают на штатив или на палец левой руки. У ненагруженных и уравновешенных весов стрелка должна находиться в строго вертикальном положении.

Для более точного взвешивания применяют лабораторные технические весы (см. рис. 11). Они более совершенны и их максимальная нагрузка может составлять от 200 г до нескольких килограммов. Они дают возможность взвешивать с точностью до 10 мг.

Лабораторные *аналитические* весы имеют, по сравнению с техническими, повышенную чувствительность и точность. Наиболее часто в лабораториях используют аналитические весы АДВ-200 и ВЛР-200 (рис. 12). Отличительная особенность этих весов заключается в том, что они имеют специальные устройства (демпферы), с помощью которых быстро прекращаются колебания коромысла и стрелки. В этих весах имеется устройство для навешивания на коромысло и снятия с него малых разновесок (массой от 10 до 990 мг), а также световой экран для отсчета положения стрелки весов.

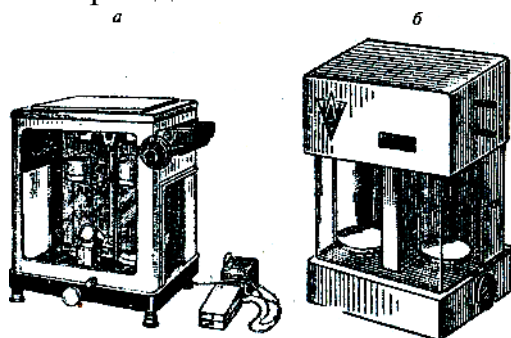


Рис. 12. Аналитические весы: а - АДВ-200; б - ВЛР-200

Максимальная (или предельная) нагрузка этих весов 200 г. Весы АДВ-200 позволяют взвешивать с точностью до 0,0001-0,0002 г; весы ВЛР-200 - с точностью до 0,00005 г.

Правильные весы всегда показывают одинаковые результаты при нескольких взвешиваниях одного и того же предмета, или при одинаковых массах (гирях) на двух чашках коромысла сохраняет первоначальное положение.

Чувствительность весов считают достаточной при отклонении стрелки на 3-5 делений при перегрузке в 1 мг. Для взвешивания на демпферных аналитических весах используется специальный аналитический разновес, ко-

торый хранится в специальной коробке с гнездами для каждой гирьки (рис. 13). Аналитический разновес имеют гирьки 50, 20, 10, 10, 10, 5, 2, 1, 1, 1 м или 50, 20, 20, 10, 5, 2, 2, 1 г. Миллиграммовых разновесов нет. Как упоминалось выше, они заменены специальными кольцами, которые подвешены внутри весов. В коробке имеется также пинцет, при помощи которого берут гирьки.

Для микроанализа применяются аналитические весы (*микровесы*) для взвешивания веществ от 0,01 до 0,001 мг (от 0,00001 до 0,000001 г), их предельная нагрузка 20 г. Они снабжены приспособлением для наблюдения за отклонением стрелки. При взвешивании пользуются специальным разновесом, предназначенным для таких весов.

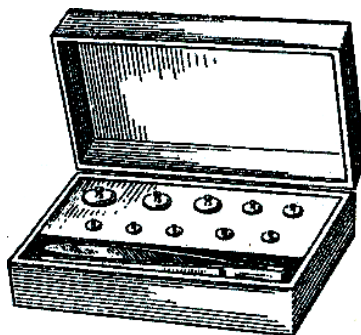


Рис. 13. Аналитический разновес

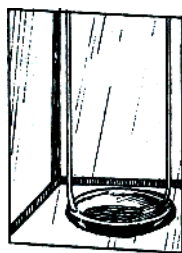


Рис. 14. Автоматические аналитические весы

В настоящее время в химических лабораториях используются одночашечные автоматические демпфируемые весы с цифровой индикацией (рис. 14), работающие на компенсационном принципе. В процессе взвешивания масса груза компенсируется кольцами-разновесами до тех пор, пока коромысло весов не придет в равновесие. Процесс установления равновесия ускоряется при механическом или электромагнитном демпфировании.

МЫТЬЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДЫ

Применяемая при аналитических работах химическая стеклянная посуда должна быть чистой. Она считается чистой, если на ее стенках не образуется отдельных капель и вода оставляет равномерную тончайшую пленку.

Если на стенках посуды (пробирки, стакана, колбы) или на дне имеются приставшие частицы осадка, то их удаляют с помощью специальных щеток, в

быту называемых ершами. При работе с ершом надо следить за тем, чтобы его нижний конец не ударялся о дно, так как им можно выбить дно пробирки.

Наиболее широко в химической лаборатории распространено мытье посуды *хромовой смесью*. Для приготовления данной смеси к насыщенному раствору дихромата калия при непрерывном перемешивании очень медленно приливают концентрированную серную кислоту с массовой долей 96-98 %. Хорошо приготовленная хромовая смесь имеет темно-оранжевый цвет и сиропообразную консистенцию. Она считается непригодной для мытья посуды, если станет темно-зеленого цвета. Налив хромовую смесь в сосуд, и вращая его, смачивают ею все стенки. Смесь является сильным окислителем, на чем и основано ее действие при отмытии стенок посуды от различных загрязнений. После обработки посуды хромовой смесью посуду промывают водопроводной водой и затем несколько раз ополаскивают дистиллированной. Надо внимательно следить за тем, чтобы вода стекала равномерно со стенок посуды.

После обработки сосуда хромовой смесью ее выливают в тот же сосуд, в котором она хранилась. Сосуд закрывают стеклянной пробкой.

Хромовую смесь *не применяют*, если посуда загрязнена *парафином, керосином, воском, минеральными маслами*. В этих случаях посуду, прежде всего, моют *органическими растворителями*. Надо избегать попадания в хромовую смесь спиртов - этилового или метилового. Спирты окисляются, а дихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ восстанавливаются до Cr^{3+} , в результате чего раствор приобретает зеленую окраску и делается непригодным для дальнейшего применения.

Кроме хромовой смеси используют и другие способы мытья посуды. В частности, на практике применяют *теплый насыщенный раствор соды, горячий мыльный раствор, раствор фосфата натрия с массовой долей его 10%*, а также *порошки для стирки белья*. После этих средств надо очень тщательно ополаскивать посуду водопроводной, а затем дистиллированной водой. Если требуется особенно чистая посуда то, ее предварительно моют каким-либо способом, затем обрабатывают горячим водяным паром в течение одного часа.

Сушат стеклянную посуду или на деревянных колышках, укрепленных на вертикально установленной доске, или в сушильных шкафах.

Для анализа берут все части растений, стараясь, чтобы они были равномерно представлены в пробе. Отобрав представительную первичную пробу сухих материалов, ее измельчают, перемешивают и сокращают до размеров лабораторной пробы. Сокращение обычно проводят *квартованием*. Для этого измельченную пробу высыпают на ровную поверхность, перемешивают, раз-

равнивают в форме квадрата и делят квадрат по диагонали на четыре части. Две противоположные части отбрасывают, а с двумя другими частями продолжают квартование до получения необходимой лабораторной пробы. Из лабораторной пробы отбирают аналитические пробы, которые подвергают дальнейшей аналитической обработке после взвешивания на технических или аналитических весах.

ВХОДНОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА

1. Верны ли следующие суждения о правилах хранения витаминов и предназначении моющих средств?

А. Хранение витаминов не требует строгого соблюдения указанных в инструкции правил.

Б. Для удаления жирных пятен с поверхности посуды целесообразно использовать моющие средства, имеющие щелочную среду.

- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба суждения
- 4) оба суждения неверны

2. Что нужно делать при попадании на кожу рук раствора щелочи?

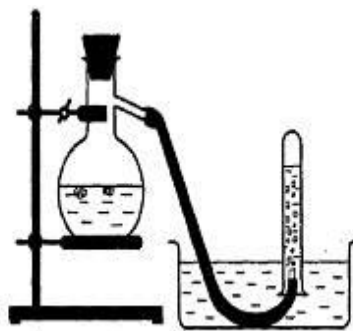
- 1) нейтрализовать её раствором серной кислоты;
- 2) тщательно обработать кожу рук содой;
- 3) промыть кожу мылом;
- 4) смыть щелочь большим количеством воды, а затем нейтрализовать раствором борной кислоты.

3. В лабораторных условиях можно перелить из одного стакана в другой стакан газ. Как называется этот газ?

- 1) кислород;
- 2) оксид углерода (II);
- 3) оксид углерода (IV);
- 4) метан.

4. В результате опыта в пробирке, заполненной водой, собирается газ. Как называется этот газ?

- 1) водород;
- 2) хлороводород;
- 3) хлор;
- 4) аммиак.

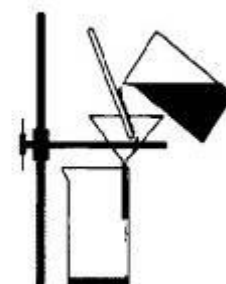


5. Калий хранят под слоем керосина, потому что он:

- 1) мягкий, легко режется ножом
- 2) быстро окисляется кислородом
- 3) на воздухе испаряется
- 4) взаимодействует с азотом воздуха

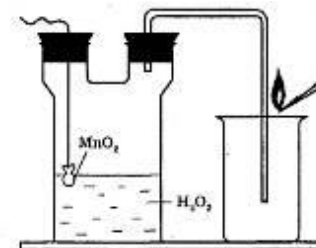
6. С помощью прибора, изображённого на рисунке, можно

- 1) отделить бензин от воды
- 2) выделить сахар из его раствора
- 3) отделить осадок глины от воды декантацией
- 4) очистить раствор соли от твёрдых примесей



7. В приборе, изображенном на рисунке получается:

- 1) Метан
- 2) Озон
- 3) Водород
- 4) Кислород



8. Верны ли следующие суждения о назначении химического оборудования и составе средств гигиены?

А. Пробирка с газоотводной трубкой используется для отвода теплоты, выделяющейся в химической реакции.

Б. Зубная паста, содержащая ионы кальция, способствует укреплению зубной эмали.

- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба суждения
- 4) оба суждения неверны

9. Оцените справедливость утверждений:

А. При смешивании воды и серной кислоты следует приливать кислоту к воде.

Б. Смесь азота с кислородом взрывоопасна.

- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба утверждения
- 4) оба утверждения неверны

10. Оцените справедливость утверждений:

А. Химические ожоги вызывают как сильные кислоты, так и щёлочи.

Б. Бензин нельзя переливать из одной ёмкости в другую вблизи открытого пламени.

- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба утверждения
- 4) оба утверждения неверны

11. Верны ли следующие суждения об использовании лабораторного оборудования и правилах хранения препаратов бытовой химии?

А. Для отбора определенного объема жидкости используют мерный ци-

линдр.

Б. Средства бытовой химии следует хранить отдельно от продуктов питания.

- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба суждения
- 4) оба суждения неверны

12. Верны ли следующие суждения о правилах безопасной работы в химической лаборатории?

А. Воспламенившийся бензин тушат водой.

Б. При работе с растворами едких веществ необходимо надевать защитные перчатки и очки.

- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба суждения
- 4) оба суждения неверны

13. Верны ли суждения о безопасном обращении с химическими веществами?

А. Разбитый ртутный термометр и вытекшую из него ртуть следует выбросить в мусорное ведро.

Б. Красками, содержащими соединения свинца, не рекомендуется покрывать детские игрушки и посуду.

- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба суждения
- 4) оба суждения неверны

14. Верны ли следующие суждения о предназначении лабораторного оборудования и правилах обращения с ним?

А. Для проведения реакций между твердыми веществами можно использовать пробирку.

Б. При нагревании пробирки с реактивами пробиркодержатель закрепляют в центре пробирки.

- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба суждения
- 4) оба суждения неверны

15. Верны ли следующие суждения о предназначении лабораторного оборудования?

А) Для нагревания жидкости используют колбу.

Б) Для измерения объема жидкостей используют мензурку.

- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба суждения
- 4) оба суждения неверны

Раздел I. ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ПРЕДМЕТ, ЗАДАЧИ, ЗНАЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

1. Предмет, задачи, значение аналитической химии. Аналитическая служба.
2. Структура современной аналитической химии. Классификация методов анализа. Стадии аналитического анализа.
3. Виды проб. Отбор проб веществ для анализа.

Понятие	Определение понятия, примеры
1. Аналитическая химия	– это наука о методах определения химического состава вещества и его структуры. Наряду с общей, неорганической, органической, физической химией, аналитическая химия является частью химической науки. Теоретическую основу аналитической химии составляют фундаментальные законы химии, такие как периодический закон, закон сохранения массы веществ, постоянства состава, действующих масс и др.
Предметом аналитической химии	является разработка методов анализа и их выполнение, а также широкое исследование теоретических основ аналитических методов.
Объектами анализа	могут быть природные продукты, промышленные материалы неорганического и органического происхождения, чистые соединения, металлы, сплавы.
Связь аналитической химии с другими науками	<p>С одной стороны, аналитическая химия получает от других наук принципы, закономерности на основе которых создаются методы, приемы, методы обработки результатов. С другой стороны, аналитическая химия обеспечивает многие науки методами и приборами.</p> <p>Особое значение аналитическая химия имеет при производстве и определении качества товаров народного потребления, внедрения новых технологий, усовершенствования существующих методов контроля на всех этапах производства. Дать объективную оценку качества товара, удобрений, кормовых добавок, биопрепаратов невозможно без его качественного и количественного анализа. Без химического анализа почв, удобрений невозможна интенсификация с/х. Особое значение приобретает анализ почв на содержание микроэлементов и обоснованное внесение недостающих компонентов для повышения урожайности.</p> <p>В настоящее время каждая отрасль народного хозяйства располагает прикладной аналитической службой, которая</p>

	<p>использует характерные для своей отрасли методы анализа.</p> <p>Например, в микробиологической промышленности применяют биологические методы, для клинических врачей наиболее важен биохимический метод анализа. Так определение в крови Na и K имеет важное значение, поскольку ритм сердца зависит от их концентрации. Для экологов-аналитиков огромную роль играет санитарно-химический анализ воздуха, воды, почвы и токсикологический анализ. В криминальной практике имеет значение судебно-химический анализ.</p>
Аналитическая служба	<p>– это сервисная система, обеспечивающая анализ объектов с использованием методов рекомендуемых аналитической химией. В нашей стране аналитическая служба представляет собой совокупность учреждений отдельных ведомств, в области промышленности, геологии, с/х, ведомств охраны природы, здравоохранения. Деятельность аналитических лабораторий имеет важное значение. Для эффективной работы лаборатории должны располагать квалифицированными кадрами, современным оборудованием, приборами, реактивами, новыми методами. Аналитическая служба контролирует загрязнение воздуха, почв, вод, осадков. Критериями качества являются ПДК.</p>
2. В аналитической химии выделяют качественный и количественный анализ.	
Качественный анализ	<p>- устанавливает присутствие (или отсутствие) отдельных компонентов (элементов, ионов) в анализируемом объекте. При исследовании состава неизвестного вещества он всегда предшествует количественному анализу.</p>
Количественный анализ	<p>- устанавливает точное количественное содержание либо отдельных компонентов в анализируемом объекте, либо всех содержащихся в нем компонентов.</p>
<p>Классификация видов анализа может быть основана на природе обнаруживаемых частиц, в этом случае различают: элементарный, изотопный, вещественный, молекулярный. Фазовый, структурно-групповой анализ.</p> <p>Все существующие методы аналитической химии можно разделить на методы пробоотбора, разложения проб, разделения компонентов. Обнаружения и определения, последние имеют много общего.</p> <p>Наибольшее значение имеют методы определения. Классифицируя методы определения по характеру измеряемого вещества или по способу регистрации соответствующего сигнала выделяют:</p> <ul style="list-style-type: none"> – химические; – физико-химические; – физические; – биологические. 	
Химические	<p>– основаны на способности определяемого компонента</p>

<p>методы</p>	<p>вступать в химические реакции с последующим определением его количества гравиметрическим, либо титриметрическим методом.</p> <p>Химические методы анализа позволяют определять качественный и количественный состав веществ.</p> <p>Достоинства:</p> <ul style="list-style-type: none"> - высокая точность; - простота аппаратуры; - универсальность; - можно определять не только элемент, но и степень окисления, формулу химического соединения <p>Недостатки:</p> <ul style="list-style-type: none"> - небольшая чувствительность; - большая затрата времени.
<p>Физико-химические методы</p>	<p>– основаны на определении физических свойств системы происходящих в результате химических реакций определяемого иона (колориметрия, рН- метрия) либо на зависимости физических свойств системы от природы определяемого компонента (рефрактометрия, хроматография).</p> <p>Достоинства:</p> <ul style="list-style-type: none"> -быстрота; -высокая чувствительность. <p>В настоящее время все эти методы широко внедряются в практику научно-исследовательских и заводских лабораторий и авторизируются.</p> <p>Для массовых анализов большое значение приобретает фактор экономичности определения, а также основные требования: правильность, хорошая воспроизводимость, низкий предел обнаружения компонента, избирательность, простота, возможность авторизации.</p>
<p>Аналитический анализ</p>	<p>– это комплекс последовательных операций, направленных на получение достоверной информации о качественном и количественном составе анализируемого объекта.</p> <p>К основным стадиям анализа относят:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. определение цели анализа 2 отбор пробы анализируемого материала 3. оценка качественного состава пробы 4. выбор метода анализа 5. обработка пробы с целью ее перевода в удобную для определения форму 6. измерение аналитического сигнала, связанного с концентрацией определяемого компонента 7. вычисление и обработка результатов определения. <p>Общий успех анализа в большей степени зависит от того,</p>

	<p>насколько правильно выполнены его наиболее сложные и предварительные стадии, такие как отбор и подготовка пробы к анализу. В большинстве случаев именно отбор и подготовка пробы к анализу лимитируют надежность и в целом качество получаемых результатов, трудоемкость и длительность аналитического цикла. Приемы и порядок отбора пробы и ее подготовки важны при поведении анализа, что обычно предписываются ГОСТ.</p>
<p>3. Для проведения анализа берут так называемую среднюю (предварительную) пробу.</p>	
<p>Средняя проба</p>	<p>– это наибольшая часть анализируемого объекта, средний состав и свойства которой д/б идентичны во всех отношениях среднему составу и свойствам исследуемого объекта.</p>
<p>Генеральная (первичная или грубая) проба</p>	<p>– отбирается непосредственно из анализируемого объекта. Она достаточно большая обычно 1-50 кг (иногда 0,5 – 5 т для руды).</p>
<p>Лабораторная проба</p>	<p>– отбирается из генеральной путем ее сокращения. Обычно от 25 г до 1 кг. Одну часть лабораторной пробы используют для предварительных исследований, другую – сохраняют для возможных в будущем арбитражных анализов, третью – используют непосредственно для анализа.</p>
<p>Аналитическая проба</p>	<p>– отбирается из лабораторной, применяется для проведения анализа.</p>
<p>Отбор пробы газов</p>	<p>Степень однородности газов и смесей газов велика: неоднородность наблюдается на молекулярном уровне. Отбор пробы не представляет трудностей и генеральная проба может быть относительно небольшой. Пробу газа отбирают, измеряя его объем при помощи вакуумной мерной колбы или бюретки с соответствующей запорной жидкостью, часто газ конденсируют в ловушках различного типа при низких температурах. Так как состав анализируемых газов часто меняется во времени, то в зависимости от требуемой информации пробы усредняют или анализируют отдельно объемы газов, отобранные в разное время.</p>
<p>Отбор пробы жидкостей</p>	<p>Способы отбора гомогенной и гетерогенных жидкостей различны. Гомогенные жидкости отличаются высокой степенью однородности и поэтому способы отбора проб просты. Пробы отбирают при помощи соответствующих пипеток, бюреток, мерных колб. Отбор пробы из общей емкости проводят после тщательного перемешивания. Это важно,</p>

	<p>т.к. в поверхностном слое жидкости могут проходить различные химические реакции, меняющие состав образца. Для отбора проб вод используют батометры (цилиндр 1-3 л с закрывающимися крышками сверху и снизу).</p> <p>Гетерогенные жидкости отбирают не только по объему, но и по массе. Чтобы отобрать пробу поступают по-разному: в одних случаях жидкость гомогенизируют, в других, наоборот, добиваются полного ее расслоения. Гомогенизацию проводят, изменяя температуру, перемешивая жидкость или подвергая ее вибрации. Если гомогенизировать жидкость нельзя, ее расслаивают и отбирают пробу каждой фазы, используя пробоотборники. Так отбирают на анализ различные фракции продуктов нефтеперерабатывающей промышленности. Обычно пробу берут после отстаивания смеси жидкостей в чанах или в цистернах. Размер генеральной пробы жидкости обычно не велик и не превышает несколько литров или килограммов.</p>
<p>Отбор пробы твердых веществ</p>	<p>При отборе проб твердых веществ, прежде всего, возникает вопрос о размере пробы. Оптимальная масса пробы обусловлена неоднородностью анализируемого объекта, размером частиц, требованием к точности анализа.</p> <p>Способы отбора генеральной пробы твердого вещества различны для веществ, находящихся в виде целого (слиток) или сыпучего (земля) продукта. Процесс расслаивания в слитках металлов называют ликвацией (дробят, распиливают, высверливают). При отборе пробы сыпучих веществ массу исследуемого объекта перемешивают и пробу отбирают в разных местах емкости и на разной глубине.</p> <p>После отбора генеральной пробы осуществляют процесс гомогенизации, включающий процесс измельчения и просеивания. Для этого используют дробильные машины и мельницы, ступки с пестиками.</p> <p>Следующий этап отбора пробы – усреднение, включающее операции перемешивания и сокращения пробы. Для этого используют метод квартования. При квартовании пробу раскладывают в виде квадрата и делят диагоналями на 4 треугольника, две противоположные части отбрасывают, а 2 другие соединяют, еще раз измельчают и снова проводят квартование. Полученная таким образом средняя проба массой от 0,1 г – 1 кг измельчается, просеивается и помещается в банку с притертой пробкой.</p>
<p>Потери и загрязне-</p>	<p>В процессе отбора и хранения пробы возможны потери</p>

ния при пробоотборе	<p>определяемого вещества, внесение загрязнений, изменение химического состава. Все это приводит к увеличению погрешности анализа.</p> <p>Виды потери:</p> <ul style="list-style-type: none"> - потери в виде пыли; - потери летучих веществ; - потери вследствие адсорбции <p>Таким образом, учитывая возможность потерь и загрязнений при отборе пробы, следует строго регламентировать методику пробоотбора: число и последовательность операций измельчения и просеивания, температурный режим, время растирания и контакта с атмосферой, материал используемых устройств.</p>
Хранение пробы	<p>Хранят пробы в условиях, гарантирующих постоянство ее состава, для консервации используют различные консерванты, также используют стабилизацию на несколько часов охлаждением до 0⁰С, несколько месяцев охлаждением до -20⁰С.</p>
<p>При подготовке пробы к анализу выделяют три стадии:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. высушивание; 2. разложение (чаще с переводением пробы в раствор); 3. устранение влияния мешающих ионов. 	
Высушивание образцов	<p>Анализируемый образец содержит, как правило, переменное количество воды. Это может быть химически несвязанная вода и химическая связанная, т.н. являющаяся неотъемлемой частью вещества.</p> <p>Для правильного установления состава объекта и получения воспроизводимых результатов необходимо удалить влагу из образца, высушить его до постоянной массы или определить содержание воды, т.к. результат анализа следует пересчитывать на постоянную массу.</p> <p>Для высушивания образца используют сушильный шкаф, эксикатор.</p>
Разложение образцов	<p>Переведение пробы в раствор. Для некоторых методов анализа для измерения аналитического сигнала используют пробы без предварительного разложения в виде гомогенных образцов, порошков, таблеток.</p> <p>В большинстве же методов анализа требуется предварительное переведение определяемого компонента в раствор. Для аналитической пробы проводят несколько определений компонента: из отдельных навесок (объект –тв. вещество 10-100 мг или аликвот (объект –жидкость или газ).</p>

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В АНАЛИТИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

1. Реакции кислотно-основного взаимодействия. Теории Аррениуса, Бренстеда - Лоури, Льюиса. Ионное произведение воды.
2. Теория строения комплексных соединений. Диссоциация комплексных соединений.
3. Использование реакций комплексообразования для определения, маскирования ионов, для растворения осадков, для измерения потенциала.
4. Окислительно-восстановительные потенциалы и направление ОВР. Использование реакций окисления-восстановления в анализе.
5. Реакции осаждения.

<p>1. Теория кислот и оснований Аррениуса</p>	<p>Согласно теории, кислотой считается соединение, при электролитической диссоциации которого образуются протоны, а основанием считается соединение, в результате диссоциации которого образуется гидроксид-ион. Обязательным условием кислотно-основного взаимодействия по Аррениусу является образование воды.</p> <p>Недостатки теории Аррениуса:</p> <ul style="list-style-type: none"> • не учитывает образование сольватов, взаимодействие растворенного вещества с растворителем; • теория неприменима к огромному числу реакций, протекающих в неводных средах; • многие реакции не укладываются в кислотно-основную схему взаимодействия Аррениуса; • теория не объясняет взаимодействия между кислотами. <p>Накопившийся материал привел к пересмотру этой теории.</p>
<p>Теория кислот и оснований Бренстеда-Лоури</p>	<p>В теории Бренстеда-Лоури (1923 г.) протон рассматривается как катион, не имеющий ни одного электрона. Соответственно, он имеет высокое напряжение электрического поля и, следовательно, не существует индивидуально, а только в виде сольватов. Таким образом, кислоты рассматриваются как доноры протонов. Это могут быть как молекулы, так и анионы, катионы:</p> $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-; \quad \text{NH}_4^+ = \text{H}^+ + \text{NH}_3;$ $\text{H}_2\text{PO}_4 = \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-};$ $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = \text{H}^+ + [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}.$ <p>По сравнению с теорией Аррениуса понятие кислот не претерпело существенного изменения.</p> <p>Основание — это акцепторы протонов. Они могут быть нейтральными молекулами или ионами:</p> $\text{H}^+ + [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} = [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+};$

	$\text{H}^+ + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+;$ $\text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{PO}_4^-$ <p>Кроме оснований существуют амфипротонные протолиты, способные выступать и как кислоты, и как основания (NH_3, H_2O, H_2PO_4^- и др.).</p> <p>Основные положения теории Бренстеда-Лоури:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. При взаимодействии кислоты и основания (реакция протолиза) не образуется молекулы воды, а происходит образование сопряженной кислотно-основной пары: <i>кислота 1 + основание 1 = кислота 2 + основание 2.</i> 2. Поскольку кислота — донор протонов, а основание — акцептор, то кислота переходит в сопряженное основание и возникает представление о сопряженной кислотно-основной паре. Это представление справедливо как для водных, так и для неводных растворов. 3. Соединение с кислотными свойствами может потерять протон только в присутствии соединения, обладающего большим сродством к протону. Им может быть или растворитель, или протонкоординирующее основание. Образуются менее сильные кислоты, чем исходные. Отщепление протона происходит не самопроизвольно, а под действием протолитов (компонент протолитической пары), часто растворителя, следовательно, растворитель принимает участие в протонном переносе. Таким образом, для двух кислотно-основных пар направление и интенсивность протонного переноса определяются соотношением акцепторных свойств к протону реагирующей пары. Следовательно, свойства протолита не являются абсолютными, а проявляются при взаимодействии с растворителем. Так, в водной среде фенол проявляет слабые кислотные свойства, в среде аммиачной воды фенол - сильная кислота, а в муравьиной кислоте - основание. <p>Недостатки теории Бренстеда-Лоури:</p> <ul style="list-style-type: none"> • в качестве кислоты рассматриваются только соединения, при диссоциации в водных растворах которых образуется протон; • не объяснены протонные свойства апротонных веществ; • не учитываются возможности образования межмолекулярных связей в интермедиатах.
<p>Теория кислот и оснований Льюиса</p>	<p>В теории Льюиса за основу взято наиболее общее свойство кислот и оснований - их электронное строение.</p> <p>Кислоты - это вещества, способные присоединять (акцептировать) пару неподеленных электронов от основа-</p>

	<p>ния, а основания - вещества, способные отдавать неподеленную пару электронов. По Льюису отличительной способностью кислот и оснований является их взаимная нейтрализация путем образования ковалентной связи.</p> <p>Апротонные кислоты, подобно протонным, также влияют на окраску индикаторов. Так, при растворении хлорида сурьмы (IV) в хлорбензол в присутствии кристаллического фиолетового окраска индикатора меняется с фиолетовой на желтую, как и при растворении хлороводорода в воде.</p>
<p>Вода является слабым электролитом и в незначительной степени диссоциирует на ионы по реакции:</p> $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ $K_{\text{дис}} = ([\text{H}^+][\text{OH}^-]) / [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 22^\circ\text{C)}.$ <p>В знаменателе дроби — концентрация недиссоциированных молекул воды, которую можно считать постоянной и определить в 1 л, приняв массу 1 л воды за 1000 г.</p> $[\text{H}_2\text{O}] = 1000 / 18 = 55,56 \text{ молей,}$ <p>Тогда $K_{\text{дис}} = ([\text{H}^+][\text{OH}^-]) / 55,56 = 1,8 \cdot 10^{-16}$ или $([\text{H}^+][\text{OH}^-]) = 1 \cdot 10^{-14}$ (ионное произведение воды).</p> $K_w = ([\text{H}^+][\text{OH}^-]) = 1 \cdot 10^{-14}$ <p>Таким образом, ионное произведение воды позволяет для любого водного раствора найти концентрацию OH^- по известной концентрации H^+, и наоборот.</p> <p>При добавлении соляной кислоты, диссоциирующей в воде на ионы H^+ и Cl^-, концентрация ионов H^+ в растворе станет увеличиваться, а $[\text{OH}^-]$ — уменьшаться.</p> <p>Если к воде добавить щелочь, то концентрация $[\text{OH}^-]$ увеличится, а $[\text{H}^+]$ уменьшится. Концентрации $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ взаимосвязаны: чем больше одна величина, тем меньше другая, и наоборот.</p> <p>Кислотность растворов обычно выражают через концентрацию ионов H^+. В кислых растворах $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ г-ион/л, в нейтральных $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ г-ион/л, в щелочных $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ г-ион/л.</p> <p>Чтобы не писать числа с показателем степени, кислотность раствора часто выражают через отрицательный логарифм концентрации ионов водорода, называя эту величину водородным показателем и обозначая ее рН:</p> $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$ <p>То есть водородный показатель рН — десятичный логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком:</p> <p>В кислых растворах $\text{pH} < 7$ в нейтральных $\text{pH} = 7$ в щелочных $\text{pH} > 7$.</p>	
<p>2. Комплексные соединения</p>	<p>- это молекулярные частицы, способные к независимому существованию лиганда и центрального атома.</p>
<p>В 1893 г. А. Вернер опубликовал основные положения теории, объясняющей химическую связь ионов и молекул в комплексных соединениях (координационная теория).</p>	
<p>Центральный атом</p>	<p>- частица, которая может координировать вокруг себя</p>

	<p>отрицательно заряженные (более частый случай) частицы (центры координации). Центральным атомом может быть металл (d- и f-элементы), иногда кремний, фосфор, мышьяк, их один и более заряженный ион. В составе комплексного соединения чаще всего центральный атом несет положительный заряд, эффективное значение которого чаще всего колеблется от +0,3 до +2 единиц электронного заряда.</p>
<p>Лигандами</p>	<p>могут быть одноатомные (галогениды) или многоатомные анионы (гидроксид-анионы, роданид-анионы, ацетат-анионы и др.), относительно простые органические и неорганические молекулы (молекулы воды, аммиака, кислорода, моно-, би- и полисфункциональные производные углеводородов: амины, спирты, кетоны и др.).</p> <p>Классификация лигандов в зависимости от наличия (отсутствия) заряда:</p> <ul style="list-style-type: none"> • анионные (лиганды-анионы); • молекулярные (лиганды-молекулы); • циклообразующие (хелатирующие), например, комплекс этилендиамина с цинком; • макроциклические комплексные соединения (так называемые молекулярные сита). <p>В зависимости от характера лиганда комплексные соединения делят на аналогичные группы.</p>
<p>Типы взаимодействий, приводящие к образованию комплексных соединений</p>	<p>1. Электростатические взаимодействия. В результате образуется огромный класс комплексных соединений - ионные ассоциаты. В водной среде ионные ассоциаты из-за высокой полярности молекул воды неустойчивы, зато в органических средах преимущественно образуются ионные ассоциаты.</p> <p>2. Донорно-акцепторное взаимодействие. Устойчивость комплексных соединений в водных средах обусловлена образованием ими донорно-акцепторных связей, которые проявляются за счет взаимодействия лигандов, предоставляющих неподеленную электронную пару, которую на свободную орбиталь им приносит комплексообразователь. Электронная пара становится общей. Если при этом происходит нейтрализация зарядов иона-комплексообразователя и лиганда, то образуется ковалентная связь, если нейтрализации зарядов не происходит, то связь - донорно-акцепторная.</p> <p>Если лиганд состоит из нескольких донорных атомов, то с одним комплексообразователем может взаимодействовать несколько атомов лиганда, - их называют полидентантными, и следствием такого воздействия яв-</p>

ляется образование хелатов или циклических комплексов.

Полиидентантные лиганды - это органические соединения, содержащие OH^- , SH^- , NH_2^- , COOH^- , SO_3H^- и др.

Хелаты, где один и тот же лиганд связан с комплексообразователем и ковалентной и донорно-акцепторной связью, называются **внутрикомплексными** хелатами.

У комплексных соединений может быть несколько центров координации, такие комплексные соединения называют **полиядерными**, например, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$. Комплексное соединение с одним центром координации называется **моноядерным**.

У комплексных соединений, исключая хелаты, различают **внешнюю и внутреннюю координационные сферы**. Центральный атом и лиганды образуют **внутреннюю сферу** комплексного соединения, а внешнюю сферу составляют ионы, заряды которых компенсирует заряд внутренней сферы.

Заряды комплексных ионов равны алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Если в молекуле в качестве лиганда имеются нейтральные молекулы, их присутствие не отражается на заряде комплекса. Заряд комплекса можно также определить по составу внешней сферы, после чего, найдя заряд комплексного иона, легко определить степень окисления комплексообразователя.

Координационное число - это число лигандов, связанных с центральным ионом в комплексном соединении.

Наиболее распространенные координационные числа ионов (катионов металлов) 2, 4 и 6.

Реже встречаются координационные числа 3, 7, 8, 9, 12. Комплексообразователь может не проявлять максимального координационного числа в координационных ненасыщенных соединениях.

Например, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ -ион является координационно насыщенным, а $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -ион — координационно ненасыщенным.

3. Комплексные соединения широко используют для обнаружения многих катионов. Органические соединения, в молекуле которых содержится группа $=\text{C}=\text{O}$ (лимонная, винная кислоты, различные сахара и т.п.), образуют комплексы со многими катионами. Поэтому ионы, входящие в состав комплекса, не могут быть обнаружены, и результаты анализа получаются неверными. Вследствие этого, приступая к анализу, необходимо удалить органические вещества из раствора. Но образование комплексов может и облегчить анализ неорганических веществ.

Почти для всех катионов имеются чувствительные реагенты, образующие с катионами соединения, имеющие характерные свойства. Например, ионы никеля образуют характерное розовое соединение с диметилглиоксимом. Ионы кобальта образуют с ионами роданида ртути нерастворимое комплексное соединение $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ синего цвета.

Большое практическое значение в анализе имеет прием связывания мешающих ионов (Fe^{3+} , Si^{2+} и др.) в прочные комплексы — так называемая маскировка. Этот прием дает возможность обнаруживать многие ионы дробным путем.

При обнаружении Cu^{2+} -ионов в присутствии Cd^{2+} -ионов применяют цианид калия для получения комплексов $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ и $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$. Концентрация Si^{2+} -ионов в растворе сильно понижается, так как комплекс $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ более прочный, чем $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, и при действии сероводорода выпадает желтый осадок сульфида кадмия.

При прибавлении глицерина к раствору смеси ионов IV и V аналитических групп образуются комплексы с Cu^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} -ионами, которые легко разлагаются щелочами. В этих условиях ионы не образуют комплекса с глицерином.

В результате комплексообразования изменяются кислотно-основные свойства соединений. Например, при связывании анионов слабой кислоты в комплекс ослабляется связь их с H^+ -ионами и образуется более сильная кислота, чем исходная. В присутствии глицерина, глюкозы и других веществ усиливаются кислотные свойства борной кислоты.

Фторид-ионы образуют прочный комплекс с Al^{3+} -ионами в виде $[\text{AlF}_6]^{3-}$ и тем самым препятствуют образованию гидроксида алюминия. Это приводит к уменьшению гидролиза солей алюминия, а, следовательно, к уменьшению изменения кислотности или щелочности среды.

С помощью комплексообразования можно изменять окислительно-восстановительные свойства соединений, входящих в комплекс. Этим приемом часто пользуются в анализе неорганических веществ. Например, химическая активность окислителя Fe^{3+} -ионов уменьшается вследствие понижения его концентрации в растворе при связывании Fe^{3+} -ионов фторидом до образования комплекса $[\text{FeF}_6]^{3-}$. В присутствии фторида Fe^{3+} ионы теряют способность окислять I^- до I_2 .

Комплексные соединения применяются для изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств катионов и анионов. При связывании слабых кислот в комплекс их сила увеличивается вследствие ослабления связи аниона с ионами водорода. Например, кислотные свойства щавелевой кислоты увеличиваются в присутствии ионов магния Mg^{2+} , так как образующийся комплекс $\text{H}_2[\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ обладает большей силой как кислота. Аналогично возрастает сила борной кислоты при ее связывании в комплекс с глицерином или маннитом, имеющими несколько гидроксильных групп. При анализе катионов и анионов комплексообразование может усиливать или ослаблять окислительно-восстановительные свойства соединений. Например, окислительные свойства ионов Fe^{3+} резко понижаются в случае образования оксалат-ионами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, фосфат-ионами PO_4^{3-} и фторид-ионами F^- прочных комплексных ионов.

Комплексообразование широко используется в анализе для перевода малорас-

творимых соединений в раствор и разделения ионов. Например, осадок HgI_2 растворяется в избытке KI с образованием водорастворимого комплекса $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$; осадок AgCl растворяется в растворе аммиака с образованием комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

Способность осадка AgCl растворяться в растворе аммиака в отличие от осадка HgCl_2 позволяет отделить ионы Ag^+ от ионов Hg^{2+} .

Реакции комплексообразования легли в основу многих количественных определений металлов.

4. Интенсивность присоединения или отдачи электронов различными ионами измеряется окислительно-восстановительным (редокс-) потенциалом.

Редокс-потенциал определяют электрометрическими методами. Чем больше редокс-потенциал данного вещества, тем интенсивнее его окисляющее действие, а чем меньше потенциал, тем интенсивнее восстанавливающее действие данного вещества.

При погружении электрода в раствор окислителя или восстановителя он отдает или принимает электроны. Электрод будет заряжаться положительно или отрицательно до определенного потенциала, уравнивающего стремление электронов к перераспределению, причем положительный заряд электрода становится тем выше, чем сильнее окислительные свойства раствора. Потенциал, до которого заряжается электрод при погружении его в данный раствор, является мерой окислительной активности последнего. Его называют **электродным окислительным потенциалом раствора**.

Обычно раствор содержит окислитель и восстановитель. Чем сильнее указанный окислитель в паре, тем должен быть слабее восстановитель, и наоборот.

Значение окислительно-восстановительного потенциала зависит от природы окислителя и восстановителя, от их концентраций и температуры. Если концентрации одинаковы, то полученные редокс-потенциалы называют **стандартными** и обозначают через φ° . Определение абсолютных значений окислительно-восстановительных потенциалов отдельных пар невозможно. Практически стандартный редокс-потенциал пары определяют по сравнению со стандартной парой, т.е. **со стандартным водородным электродом**, путем определения электродвижущей силы (э.д.с.), полученного гальванического элемента (т.е. разность редокс-потенциалов обеих пар).

Стандартный водородный электрод

- это пара $2\text{H}^+/\text{H}_2$ при концентрации (точнее, активности) H^+ ионов, равной 1 моль/л, и нормальном давлении.

Значения стандартных окислительных потенциалов приводятся в справочниках.

Зависимость между окислительно-восстановительным потенциалом φ данной пары и концентрациями (точнее, активностями) окисленной (Ок) и восстановленной (Вос) форм выражается **уравнением Нернста**, выведенным на основе законов термодинамики:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где E — электродный потенциал,

	<p> E^0 — стандартный электродный потенциал, измеряется в вольтах; R — универсальная газовая постоянная, равная 8.31 Дж/(моль·К); T — абсолютная температура; F — постоянная Фарадея, равная 96485,35 Кл·моль⁻¹; n — число молей электронов, участвующих в процессе; a_{Ox} и a_{Red} — активности соответственно окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в полуреакции. </p> <p> Если в формулу Нернста подставить числовые значения констант R и F и перейти от натуральных логарифмов к десятичным, то при $T = 298K$ получим </p> $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$
<p>Причины отличия расчетных значений стандартных электродных потенциалов от реальных</p>	<p>Окислительно - восстановительные системы, в зависимости от скорости реакций, протекающих на электродах, подразделяются на обратимые и необратимые. Стандартные потенциалы обратимых систем измерены непосредственно, тогда как стандартные потенциалы необратимых систем в большинстве случаев находят путем термодинамических расчетов. Вследствие этого на практике их величины оказываются иными, так как на них оказывают большое влияние многие факторы. Поэтому гораздо большее практическое значение имеют формальные (реальные) потенциалы окислительно-восстановительных систем. Формальный потенциал системы есть потенциал полуэлемента относительно стандартного электродного электрода при условии, что концентрации каждого реагирующего вещества и продукта равны одному молю и концентрации любых других компонентов раствора точно известны. Это дает более точное представление об ожидаемом направлении окислительно-восстановительной реакции. Таким образом, если окислительно-восстановительные системы имеют лишь один стандартный потенциал, то для них возможно существование нескольких формальных потенциалов в зависимости от условий среды.</p>
<p>Использование реакций окисления-восстановления в анализе</p>	<p>С помощью ОВР часто проводят разделение веществ. Для этого используют их различия в окислительных и восстановительных свойствах. Например, из-за одинаковой растворимости гидроксидов $Mn(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$ в хлориде аммония и хлороводородной кислоте разделить катионы Mn^{2+} и Mg^{2+} сложно. При применении гидроксида натрия и пероксида водорода образуются осадки $MnO(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$:</p> $MnSO_4 + 2KOH = Mn(OH)_2 + K_2SO_4;$ $2Mn(OH)_2 + 2H_2O_2 = 2Mn(OH)_4 \rightarrow MnO(OH)_2 + H_2O$ $MgCl_2 + 2KOH = Mg(OH)_2 + 2KCl.$

	<p>Осадок $Mg(OH)_2$ растворяется в избытке аммонийных солей, а осадок $MnO(OH)_2$ не растворяется:</p> $Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl = MgCl_2 + 2NH_4OH.$ <p>Обнаружению иона калия K^+ обычно мешают ионы аммония NH_4, вступающие в однотипные реакции. Ионы аммония NH_4 превращают в соль нитрат аммония NH_4NO_3, а затем их удаляют путем разложения соли. Происходит внутримолекулярная реакция окисления-восстановления:</p> $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O.$ <p>Обнаружение некоторых катионов и анионов также проводят с помощью реакций окисления-восстановления. Например, ионы Mn^{2+} обнаруживают реакцией окисления до MnO_4^-, имеющих малиновый цвет; ионы Cr^{3+} - реакцией окисления до $Cr_2O_7^{2-}$ с оранжевой окраской; йодид-ионы I^- - реакцией окисления до I_2, образующих с крахмалом соединение синего цвета.</p> <p>На использовании ОВ-реакций основаны многие применяемые в количественном анализе титриметрические методы, получившие общее название методов оксидиметрии. В основу этих методов положено взаимодействие определяемых веществ с окислителями и восстановителями. Например, в методе перманганатометрии в качестве окислителя используют раствор перманганата калия $KMnO_4$, в йодометрии - раствор йода, в дихроматометрии — раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Количественное определение солей, например, двухвалентного железа, осуществляют, проводя реакцию окисления ионов Fe^{2+} до ионов Fe^{3+} с помощью раствора дихромата калия.</p>
<p>5. Реакции осаждения</p>	<p>В процессах осаждения, отделения, растворения и промывания осадков мы сталкиваемся с равновесием в гетерогенных системах. Любая гомогенная система состоит из одной фазы. Гетерогенные системы состоят из нескольких фаз. Фаза представляет собой часть системы, отделенную от других частей поверхностью раздела. Примером гомогенной системы является любой раствор, но если в растворе появляется осадок, то система становится гетерогенной. В гетерогенных системах реакции идут на поверхности раздела фаз.</p> <p>При соприкосновении раствора и осадка, т.е. двух фаз - твердой и жидкой, происходит растворение осадка. Вещество, постепенно растворяясь, накапливается в растворе, и избыток растворенного вещества вновь выпадает в осадок.</p>

В результате процессов растворения и осаждения между осадком и его растворенной частью наступает динамическое равновесие:

осадок \leftrightarrow раствор.

При установившемся динамическом равновесии скорость растворения осадка равняется скорости его осаждения.

Произведением растворимости малорастворимого электролита является произведение концентрации ионов насыщенного раствора при неизменной температуре и давлении. Оно является величиной постоянной.

В общем виде для малорастворимого электролита K_nA_m произведение растворимости выражается уравнением

$$ПР = [K]^n \text{ и } [A]^m$$

где $[K]$ и $[A]$ - равновесные концентрации катиона и аниона, образующихся при электролитической диссоциации электролита K_nA_m .

Значения величин произведения растворимости приведены в справочниках.

Правило произведения растворимости основано на экспериментальном изучении насыщенных растворов малорастворимых электролитов. Оно непригодно для умеренно и хорошо растворимых солей. В присутствии большого количества посторонних солей KNO_3 , $NaCl$ и др. произведение растворимости малорастворимых солей увеличивается. Это объясняется тем, что ионные силы в растворе возрастают, коэффициент активности солей понижается, и растворимость малорастворимых солей повышается. Правило произведения растворимости малорастворимых электролитов позволяет разобраться в процессах осаждения, растворения осадков, рассчитать растворимость веществ, выявить дробное осаждение и другие процессы, используемые в методе осаждения.

Раздел II. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

1. Основные понятия качественного анализа: аналитическая реакция, аналитический сигнал, типы аналитических реакций, условия проведения, чувствительность.
2. Химические методы качественного анализа: дробный и систематический ходы анализа. Групповой реактив.
3. Классификация катионов.
4. Классификация анионов.

1. Качественный анализ	- это раздел аналитической химии, изучающий методы определения состава веществ. Качественный анализ проводят химическими, физико-химическими и физическими методами. Основу химических методов составляют аналитические реакции.
Аналитические или качественные реакции	- это реакции, которые сопровождаются появлением аналитического сигнала, т.е. внешним эффектом: образованием или растворением осадка, изменением цвета раствора, выделением газообразных веществ. Данные реакции должны протекать быстро и практически необратимо.
Сущность качественного анализа:	<ol style="list-style-type: none"> 1) перед выполнением анализа изучают качественные реакции исследуемого иона и отмечают внешние эффекты; 2) если при выполнении качественной реакции в исследуемом растворе ожидаемый внешний эффект получается, то открываемый ион в растворе присутствует, если не получается, то ион отсутствует.
Вещество, которое вызывает аналитическую реакцию с анализируемым ионом, называется реактивом или реагентом.	
Все аналитические реакции делятся на:	<ol style="list-style-type: none"> 1) реакции, выполняемые «сухим» и «мокрым» способом; 2) реакции специфические и селективные (избирательные); 3) реакции обнаружения и отделения; 4) реакции, выполняемые макро-, микро-, полумикро- и ультрамикрометодом в зависимости от количества веществ, объемов растворов, взятых для выполнения реакции.
Аналитические ре-	осуществляются без предварительного растворения ве-

акции, выполняемые «сухим» способом	щества с помощью таких приемов, как проба на окрашивание пламени, получение цветных стекол (перлов) и рассмотрение металлических «корольков». Эти приемы называются пирохимическими (от греч. «пир» – огонь).
Аналитические реакции, выполняемые «мокрым» способом	- это реакции, происходящие в растворах. Данные реакции имеют наибольшее применение в лабораторных условиях.
<p>В качественном анализе имеют дело преимущественно с растворами электролитов, а, следовательно, с ионами, образующимися при диссоциации данного электролита.</p> <p>Каждый ион обладает определенными свойствами, которые он сохраняет независимо от присутствия в растворе других ионов.</p> $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{HCl}$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NaNO}_3$ $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{KOH}$ <p>Независимо от природы аниона бариевого соединения и катиона в сульфатах, продуктом всех реакций является белый мелкокристаллический осадок сульфата бария (BaSO_4). Сущность приведенных реакций можно выразить ионным уравнением:</p> $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$ <p>Следовательно, сульфат бария образуется всякий раз, когда смешивают растворы, содержащие катионы Ba^{2+} и анионы SO_4^{2-}.</p> <p>Поэтому с помощью сульфат -ионов можно обнаружить в растворе катионы Ba^{2+} и, наоборот, с помощью ионов Ba^{2+} – анионы SO_4^{2-}.</p> <p>Аналитические реакции, как правило, записывают в виде ионных уравнений, в которых реактив целесообразно указывать в молекулярной форме.</p> $\text{Ca}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$ <p style="text-align: center;">открываемый реактив ион</p>	
Специфические аналитические реакции	- это реакции, которые позволяют обнаруживать ион в присутствии других ионов, т.к. последние с данным реактивом подобный внешний эффект не образуют.
Селективные (избирательные) аналитические реакции	- это реакции, когда данный реактив дает сходный внешний эффект с несколькими ионами.
Реакции отделения ионов	чаще всего основываются на разной растворимости соединений, которые образуются при взаимодействии ионов в растворе с прибавляемым реактивом. При этом один или несколько ионов переходит в осадок,

	<p>а другие ионы остаются в растворе. Отделив осадок от раствора, тем самым, отделяют один ион от другого или одну группу ионов от другой.</p> <p>Данные реакции выполняют в <u>центрифужных пробирках</u>.</p>
Реакции обнаружения иона	можно проводить только в том случае, если из раствора удалены все мешающие определению ионы.
Условия протекания аналитических реакций	<p>определяют путем предварительного изучения отношения, полученного в качественной реакции внешнего эффекта (осадок, цвет, газ) к кислотам, щелочам, температуре и др. факторам.</p> <p>При несоблюдении установленных условий протекания реакции, мы можем получить неверный результат: получить внешний эффект в отсутствии иона и не получить внешний эффект в его присутствии.</p>
Чувствительность аналитических реакций	<p>характеризуется минимальной концентрацией иона, при которой он еще может быть открыт с помощью данного реактива. Чувствительность реакции выражают минимальной концентрацией, открываемым минимумом или предельным разбавлением.</p> <p>Аналитические реакции тем чувствительнее, чем меньше открываемый минимум и минимальная концентрация, и чем больше предельное разбавление.</p>
Минимальная концентрация	показывает, при какой предельно минимальной концентрации определяемого иона в растворе данная реакция еще возможна для обнаружения в определяемом объеме исследуемого раствора.
Открываемый минимум	– наименьшая масса определяемого иона, которая может быть обнаружена с помощью данной реакции в наименьшем объеме исследуемого раствора.
Предельное разбавление	– наибольшее разбавление раствора, содержащего 1 г определяемого иона, при котором еще заметна реакция.
<p>Основные факторы, определяющие протекание аналитических реакций:</p> <p><i>1. <u>Достаточная концентрация обнаруживаемого иона.</u></i></p> <p>При очень малой концентрации определяемого иона, реакция перестает протекать. Известно, что вещество может выпадать в осадок только тогда, когда его концентрация в растворе превышает растворимость при данных условиях.</p> <p><i>2. <u>Отсутствие в растворе мешающих ионов.</u></i></p> <p>Нельзя обнаружить ион, если в растворе присутствуют другие ионы, дающие с реактивом аналогичный внешний эффект. Перед обнаружением иона, мешающие</p>	

ионы необходимо удалить из раствора.

3. Соответствующая среда раствора (нейтральная, кислая, щелочная). Например, осадок, растворимый в кислотах, не может выпасть из растворов, имеющих кислую среду; осадок, растворимый в щелочах, не выпадает в щелочной среде.

4. Температура раствора.

Осадки, растворимость которых возрастает с повышением температуры, выпадают из нагретого раствора не полностью, или совсем не выпадают. Такая реакция должна выполняться «на холоду».

5. Чистота химических реактивов.

По степени чистоты химические реактивы классифицируются на технические (Т), чистые (Ч) – содержат примесей до 2,0%, чистые для анализа (ЧДА) – до 1,0% примесей, химически чистые (ХЧ) – менее 0,1% примесей, высокоэталонно чистые (ВЭЧ) и особо чистые (ОСЧ). Две последние группы реактивов характеризуются высокой чистотой: 0,01-0,00001% примесей. Чистота реактивов регламентируется ГОСТами и техническими условиями. Для проведения большинства аналитических работ пользуются реактивами марок «ХЧ», «ЧДА».

2. Дробный ход анализа	- это обнаружение ионов с помощью специфических реакций, производимое в любой последовательности, в отдельных порциях анализируемого раствора.
Систематический ход анализа	- это определенная последовательность выполнения аналитических реакций, при которой каждый ион обнаруживают после того, как будут обнаружены и удалены мешающие ионы.
Групповой реагент (реактив)	- это реагенты, позволяющие выделить из сложной смеси определенную группу ионов. Действия групповых реагентов основано, как правило, на различной растворимости соединений, образуемых ионами в растворе при прибавлении к ним определенного реактива.
	В результате одна группа ионов переходит в осадок, другая остается в растворе. Иногда действия группового реагента состоит не в осаждении, а растворении каких-либо составных частей осадка. С помощью групповых реагентов в систематическом ходе анализа сложная аналитическая задача делится на ряд простых. Если групповой реагент не дает осадка с исследуемым раствором, то это указывает на отсутствие целой группы ионов.

Применение групповых реактивов дает возможность классифицировать катионы и анионы на отдельные аналитические группы. Наибольшее применение получили сульфидная, кислотнo-основная и аммиачно-фосфорная классификации. Нами при изучении качественного анализа используется сульфидная классификация катионов.

Аналитическая группа	Катионы, составляющие группу	Групповой реагент	Характеристика группы
I	NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и др.	Группового реагента нет	Карбонаты, сульфиды растворимы в воде
II	Ca^{2+} , Ba^{2+} и др. ²⁺	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Карбонаты не растворимы в воде, сульфиды растворимы в воде
III	Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} и др.	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Сульфиды не растворимы в воде, но растворимы в разбавленных кислотах. Карбонаты не растворимы в воде
IV	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} и др. По растворимости хлоридов IV группа делится на две подгруппы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} - подгруппа серебра Cu^{2+} , Hg^{2+} - подгруппа меди.	H_2S в присутствии HCl ;	Сульфиды не растворимы в воде и не растворимы в разбавленных кислотах. 1-я подгруппа – хлориды не растворимы в воде; 2-я подгруппа – хлориды растворимы в воде.

Ход анализа смеси катионов всех четырех групп начинают с отделения четвертой группы с последующим ее анализом, затем отделение третьей, второй групп и остается первая группа.

4. Классификация анионов

Аналитическая группа	Анионы, составляющие группу	Групповой реагент	Характеристики группы
I	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и др.	BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде.	Соли бария не растворимы в воде, но растворяются в разбавленных кислотах, исключение составляет BaSO_4 .
II	Cl^- , Br^- , I^- и др.	AgNO_3 в присутствии HNO_3 .	Соли серебра не растворимы в воде и в HNO_3 .
III	NO_3^- и др.	Группового реагента нет.	Соли бария и серебра растворимы в воде.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ХОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ ЧЕТЫРЕХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

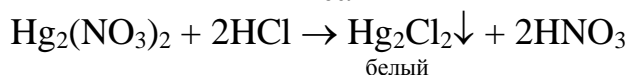
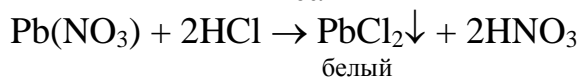
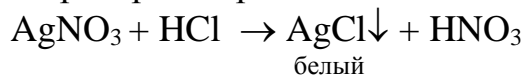
1. Общая характеристика катионов первой группы.
2. Общая характеристика катионов второй группы.
3. Общая характеристика катионов третьей группы.
4. Общая характеристика катионов четвертой группы.
5. Биологическое значение катионов четырех аналитических групп.

<p>1. I аналитическая группа катионов</p>	<p>К первой аналитической группе относят катионы K^+, Na^+, NH_4^+, Mg^{+2} и некоторые другие. Большинство солей этих ионов хорошо растворимо в воде. Поэтому группового реагента, осаждающего все четыре катиона, нет. При систематическом анализе ионы калия, натрия, магния обнаруживают в последнюю очередь, так как катионы других групп мешают их обнаружению и должны быть удалены. В водных растворах все катионы первой аналитической группы бесцветны.</p> <p>Калий и натрий, относятся к первой группе системы элементов Д.И. Менделеева, их гидроксиды - сильные основания (щёлочи). NH_4^+ близок по свойствам к катиону K и образует несколько аналогичных малорастворимых солей. Очень важно, что соли аммония в отличие от солей калия и натрия разлагаются при нагревании и, следовательно, могут быть удалены прокаливанием. Все соли аммония легко гидролизуются, тогда как из солей калия и натрия подвергаются гидролизу только соли слабых кислот (угольной, уксусной и др.)</p> <p>Магний, относящийся ко второй группе периодической системы, во всех соединениях проявляет степень окисления +2 и отличается от остальных катионов первой аналитической группы рядом свойств. Так, гидроксид магния плохо растворим в воде и является довольно слабым основанием. Ион Mg^{+2}, является переходным между катионами первой и второй аналитических групп. Гидрокарбонат магния $(MgOH)_2CO_3$, подобно карбонатам катионов второй группы, малорастворим в воде. Однако он растворяется в избытке солей аммония и при действии карбонатом аммония в присутствии хлорида аммония не выпадает в осадок. Поэтому ион Mg^{+2} остаётся в растворе с катионами первой группы.</p>
<p>2. II аналитическая группа катионов</p>	<p>Ко второй аналитической группе относятся ионы Ca^{+2}, Sr^{+2}, Ba^{+2}- образующие их металлы расположены во 2 группе периодической системы Д.И. Менделеева, называются щелочноземельными и характеризуются</p>

	<p>высокой химической активностью, растущей от кальция к барию. Катионы второй аналитической группы бесцветны и в водных растворах не окрашивают.</p> <p>Ионы Ca^{+2}, Sr^{+2}, Ba^{+2} (в отличие от катионов первой группы) образуют малорастворимые в воде карбонаты. Поэтому их осаждают действием карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, который и является групповым реагентом.</p> <p>Из солей кальция, бария и стронция нерастворимы, кроме того, сульфаты, фосфаты и оксалаты. Однако осаждают катионы второй группы в виде этих солей нецелесообразно, так как сульфаты их не растворимы в сильных кислотах и с большим трудом снова переводятся в раствор, а присутствие в смеси ионов PO_4^{-3} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ усложняет анализ.</p>
<p>3. III аналитическая группа катионов</p>	<p>Из общей характеристики катионов III группы следует, что их соли - сульфиды - нерастворимы в воде, но растворяются в разбавленных сильных кислотах, отличаясь тем самым от сульфидов катионов I и II групп.</p> <p>Групповым реактивом на катионы III группы является сульфид аммония, с катионами железа, цинка, марганца образует сульфиды. С катионами хрома, алюминия образует гидроксиды. Образование гидроксидов хрома и алюминия объясняется наличием гидроксид-ионов OH.</p> <p>При обменных реакциях образуются наименее растворимые вещества. В случае катионов Al^{3+} и Cr^{3+} наименее растворимы гидроксиды, поэтому они и выпадают из раствора.</p> <p>Из соединений остальных катионов III группы наименьшей растворимостью отличаются сульфиды, поэтому они и выпадают из раствора. Следует иметь в виду, что при осаждении сульфидов очень сильное влияние оказывает концентрация ионов водорода.</p>
<p>4. IV аналитическая группа катионов</p>	<p>В четвертую группу входят катионы Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} и др. От катионов 3-й группы они отличаются нерастворимостью сульфидов в разбавленных сильных кислотах.</p> <p>У сульфидов катионов 4-й группы значения произведения растворимости (ПР) настолько малы, что превышаются не только при действии сульфидом аммония, но и при пропускании сероводорода, дающего гораздо меньше сульфид – ионов. Превышаются значения ПР сульфидов 4-й группы даже в присутствии сильных кислот, подавляющих диссоциацию сероводородной кислоты.</p>

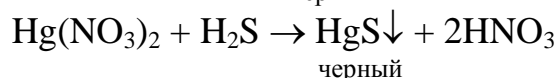
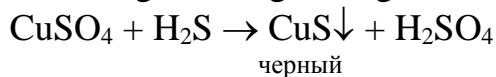
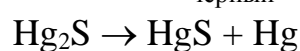
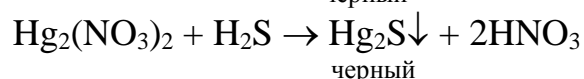
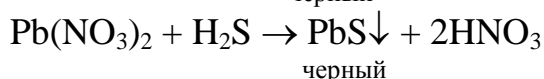
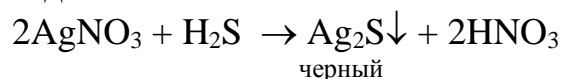
Катионы 4-й группы по растворимости хлоридов делятся на две подгруппы.

В подгруппу серебра входят Ag^+ , Hg_2^{2+} и Pb^{2+} , дающие с хлороводородной кислотой мало растворимые в воде хлориды. К подгруппе меди относятся Cu^{2+} , Hg^{2+} , хлориды которых растворимы в воде.



Мало растворимы в воде также гидроксиды, фосфаты и карбонаты катионов 4-й группы.

Групповым реактивом 4-й группы служит сероводород в кислой среде (HCl). Катионы 3-й группы при этом не осаждаются.



5. Биологическое значение катионов четырех аналитических групп

Катионы первой аналитической группы играют большую роль в биохимических и агрохимических процессах. Они могут содержаться в почвах как подвижном, то есть доступном для усвоения растениями, так и в связанном состоянии. В водной вытяжке из почвы катионы калия, натрия, аммония и магния обычно присутствуют в виде легко растворимых солей (хлоридов, сульфатов, нитратов, карбонатов и т.д.) Значительное содержание солей натрия характерно для засоленных почв. Наиболее вреден для растений в почве гидрокарбонат натрия, присутствие которого даже в небольших количествах вызывает их гибель. Ионы калия и аммония необходимы для минерального питания растений. Магний содержится в зелёном пигменте-хлорофилле. Катионы перовой группы входят в состав важнейших минеральных удобрений. Калий вносят в почву в виде калийной селитры, сульфата, хлорида и других его солей. Ион аммония содержится в аммонийной селитре, сульфате и хлориде аммония, в аммофосе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и диаммофосе. Натрий является составной частью чилийской селитры NaNO_3 . магний входит в состав доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, который применяют как известковое и магнезиальное удобрение.

Поскольку аммиак и соли аммония образуются при гниении белка, наличие их в

природных водах служит признаком загрязнённости. Контролируя качество воды, делают пробы на присутствие катиона аммония и некоторых других ионов. В природе щелочные металлы в свободном виде не встречаются, натрий и калий входят в состав различных соединений. Наиболее важным является соединение натрия с хлором NaCl , которое образует залежи каменной соли (Донбасс, Соликамск, Соль-Илецк и др.) Хлорид натрия содержится также в морской воде и соляных источниках. Обычно верхние слои залежей содержат калийные соли. Они имеются в морской воде, однако в значительно меньших количествах, чем соли натрия. Самые большие в мире запасы калийных солей находятся на Урале в районе Соликамска (минералы сильвинит $\text{NaCl} \cdot \text{KCl} \cdot \text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Разведаны и эксплуатируются крупные залежи калийных солей в Белоруси (г.Солигорск).

Натрий и калий относятся к числу распространенных элементов. Содержание натрия в земной коре составляет 2,64%, калия - 2,6%.

Натрий образует соли со всеми кислотами. Почти все его соли растворимы в воде. Важнейшие из них - хлорид натрия (поваренная соль), сода и сульфат натрия.

Хлорид натрия NaCl - необходимая приправа к пище, используется для консервирования пищевых продуктов, а также служит сырьем для получения гидроксида натрия, хлора, соляной кислоты, соды и др.

Сульфат натрия Na_2SO_4 применяется в производстве соды и стекла. Из водных растворов кристаллизуется десятиводный гидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, называемый глауберовой солью. Глауберова соль применяется в медицине как слабительное. Соли натрия (ионы натрия) окрашивают пламя горелки в желтый цвет. Это очень чувствительный метод для обнаружения натрия в соединениях.

Калийные соли используют главным образом как калийные удобрения. Соли калия (ионы калия) окрашивают пламя горелки в фиолетовый цвет. Однако в присутствии даже ничтожных количеств соединений натрия фиолетовый цвет маскируется желтым. В этом случае его можно заметить через синее стекло, поглощающее желтые лучи.

Живая материя содержит сотые доли процента магния, но эти доли процента исключительно важны. Магний входит в состав хлорофилла -зелёного пигмента растений, первичного приёмника солнечной энергии. С поглощения света хлорофиллом начинается один из важнейших природных процессов - фотосинтез. Его продуктами является и основная растительная масса, и кислород. Без магния нет хлорофилла, а без хлорофилла была бы невозможна жизнь на нашей планете.

Катионы второй аналитической группы

Ионы кальция широко распространены в природе, имеют большое агробиологическое значение.

Почва обладает обменной поглотительной способностью, под которой понимают свойство обменивать катионы, содержащиеся в твёрдой фазе, на эквивалентное количество ионов раствора. На поверхности почвенных частиц преобладает обменный кальций, от количества которого в большой степени зависят структура, водно-воздушный режим и другие свойства почвы. В отличие от плодород-

ных, кислые почвы содержат много водорода, солонцеватые почвы - обменного натрия, улучшение этих почв достигается внесением соединений кальция. Например, в сильнокислые почвы вносят известняк, нейтрализующий почвенные кислоты, а в солонцеватые - гипс.

Многие соединения кальция используют как минеральные удобрения. Он входит в состав фосфоритной муки $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, апатитового концентрата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, суперфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4$, преципитата $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, цианамиды кальция CaCN_2 и кальциевой селитры.

Ионы бария весьма ядовиты. Хлорид и карбонат бария используют в с/х как яды.

Ион кальция обнаруживают, анализируя почвы, удобрения и природные воды, а бария - для распознавания ядохимикатов.

Кальций непосредственно участвует в самых сложных процессах, например, таких, как свертывание крови, поддержание необходимого равновесия между возбуждением и торможением коры головного мозга, расщепление резервного полисахарида - гликогена, поддержание должного кислотно-щелочного равновесия внутри организма и нормальной проницаемости стенок кровеносных сосудов. Кроме того, длительный недостаток кальция в пище нежелательно сказывается на возбудимости сердечной мышцы и ритме сокращений сердца. Рацион взрослого человека должен содержать от 0,8 до 1 г кальция.

Тяжелый шпат, BaSO_4 , был первым известным соединением бария. Его открыл в начале XVII в. итальянский алхимик Касциароло. Он же установил, что этот минерал после сильного нагревания установил светится в темноте красным светом и дал ему название «ляпис соларис» (солнечный камень).

Окись бария BaO открыл в 1774 г. Шееле. Он назвал ее «тяжелой землей». В 1797 г., прокаливая нитрат бария, Вокелен получил: окись бария. Карбонат бария был открыт в 1783 г. в Шотландии, и назван «витеритом». Металлический барий впервые получил Дэви в 1808 г. Название, «барий» происходит от слова «барис» (тяжелый).

В природе барий встречается в виде соединений (сульфатов, карбонатов, силикатов, алюмосиликатов и т.д.) в различных минералах. Содержание бария в земной коре 0,05 вес. % — больше, чем содержание стронция.

Металлический барий применяется для металлургического восстановления америция и кюрия, в антифрикционных сплавах на основе свинца, а также в вакуумной технике. Сплавы свинец — барий вытесняют полиграфические сплавы свинец — сурьма.

Катионы третьей аналитической группы

Алюминий легко переходит в кровь и накапливается в головном мозге, костях, клетках эритроидного ростка. Поражение ЦНС проявляется недомоганием, снижением памяти, астериксисом, деменцией, подергиваниями мышц, эпилептическими припадками; возможен летальный исход.

Другие симптомы включают остеомалацию, не поддающуюся лечению препаратами витамина D, переломы, миалгию, слабость, анемию.

Подтверждением диагноза служит повышение концентрации алюминия в крови после введения дефероксамина.

Отравление алюминием лучше всего описано при диализной деменции, возникающей при высокой концентрации алюминия в растворе для гемодиализа. Развивается нарастающая энцефалопатия со спутанностью сознания, снижением памяти, возбуждением, которые сменяются сонливостью и сопором. Характерны внезапные остановки речи и миоклонии, выраженные генерализованные изменения на ЭЭГ. Смертность высока. Характерных патологоанатомических находок нет, но содержание алюминия в мозге повышено.

Алюминий является постоянной составной частью клеток и тканей организма. В среднем его содержание в теле человека составляет 70 - 190 мг%, в цельной крови - 0,5 - 0,7 мг/л, в плазме - 85,24 моль/л.

В основном алюминий поступает в организм человека с растительной пищей, незначительные количества вдыхаются с естественной пылью и промышленными выбросами. Всасывание его зависит от присутствия в пище ионов фтора, что делает алюминий более растворимым.

Больше всего алюминия содержится в легких, печени, костях, головном мозге. Выводится он через желудочно-кишечный тракт. В малых концентрациях алюминий участвует в реакциях образования фосфатных и белковых комплексов, а также в построении эпителиальной и соединительной ткани, в процессах регенерации костной ткани, воздействуют на активность пищеварительных желез и ферментов.

Железо играет важную роль в жизни практически всех организмов, за исключением некоторых бактерий.

В организме животных железо (в очень малых количествах, в среднем около 0,02 %) входит в состав множества ферментов и белков, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях, главным образом в процессе дыхания.

Обычно железо входит в ферменты в виде комплекса, называемого гемом. В частности, этот комплекс присутствует в гемоглобине — важнейшем белке, обеспечивающем транспорт кислорода с кровью ко всем органам человека и животных. И именно он окрашивает кровь в характерный красный цвет.

Комплексы железа, отличные от гема, встречаются, например, в ферменте метан-монооксигеназе, окисляющем метан в метанол, в важном ферменте рибонуклеотид-редуктазе, который участвует в синтезе ДНК.

Неорганическое железо встречается в некоторых бактериях, иногда используется ими для связывания азота воздуха.

Потребность человека в железе на 1 кг веса следующая: дети - 0,6 мг, взрослые - 0,1 мг, беременные женщины - 0,3 мг железа в сутки. У женщин потребность несколько выше, чем у мужчин. Как правило, железа, поступающего с пищей, вполне достаточно, но в некоторых специальных случаях (анемия, а также при донорстве крови) необходимо применять железосодержащие препараты и пищевые добавки (Гематоген, Ферроплекс).

Избыточная доза железа (200 мг и выше) может оказывать токсическое действие. Передозировка железа угнетает антиоксидатную систему организма, поэтому употреблять препараты железа здоровым людям не рекомендуется.

Марганец активизирует многие ферменты и входит в состав некоторых из них.

У животных дефицит марганца проявляется поражением костей, поражением

ЦНС и поражением половых желез. У человека это состояние встречается редко и сопровождается удлинением ПВ, не поддающимся коррекции витамином К. В сыворотке марганец связан с белком-переносчиком. Выводится с желчью и панкреатическим соком. Концентрация марганца в сыворотке повышается при инфаркте миокарда и снижается при эпилептических припадках у детей. У горняков, которые в течение длительного времени вдыхают пыль, содержащую марганец, развиваются астения, снижение аппетита, апатия, головная боль, импотенция, болезненные мышечные спазмы в ногах, расстройства речи, а иногда и более тяжелые нарушения.

Относительно большое содержание марганца в бобовых, хлебопродуктах, орехах, печени, овощах, меньше - в рыбе, молоке, продуктах моря.

Чрезвычайно богаты марганцем кофе и чай. Так чашка свежесваренного чая содержит около 1,3 мг марганца.

Недостаточность марганца в организме человека впервые описана в 1974 г. При исключении из рациона марганца отмечается: резкая потеря в весе, тошнота, рвота, изменение цвета волос. Может развиваться остеопороз, замедление сращивания костей при переломах. Дефицит марганца выявляется в период беременности, отмечается при различных формах анемии.

Катионы четвертой аналитической группы

Медь участвует в фиксации молекулярного азота (в процессе фотосинтеза), в восстановлении нитратов и других важных реакциях азотистого обмена у растений. Она оказывает большое влияние на структуру и функции нуклеиновых кислот, что связано с тем, что медь - сильный комплексообразователь.

При недостатке усваиваемых форм меди в почвах сельскохозяйственные культуры дают низкий и неполноценный по качеству урожай. Резко выраженный её недостаток ведёт к заболеванию растений. Такие болезни растений, как «болезнь обработки», пустозёрность злаков и некоторые другие вызываются острым дефицитом меди.

Медь, кроме участия в кроветворении, необходимо для нормального течения многих физиологических процессов - пигментации и керотинизации шерсти, формирование миелина, остеогенеза, воспроизводительные функции и др. В организме взрослого здорового человека весом 70 кг содержится около 150-200 мг меди.

Основное количество её приходится на мышечную ткань, скелет и кожу в связи с их относительно большой массой. Медь содержится в тканевых жидкостях, кровяной сыворотки (у мужчин меньше, чем женщин) и выделениях организма.

Медь для человека является незаменимым микроэлементом. Человек постоянно подвергается действию болезнетворных факторов внешней среды (проникающая радиация, электромагнитное поле, ультразвуковые волны, вредные химические соединения и микроорганизмы).

В синтезе белково-липидного комплекса, из которого состоит миелин, также участвует медь.

Перенос кислорода осуществляют красные кровяные тельца - эритроциты, с помощью железосодержащего пигмента - гемоглобина. От того, сколько в крови гемоглобина зависит, сколько кислорода смогут перенести эритроциты. Счита-

ется, что чем выше в крови процент содержания гемоглобина, тем сильнее иммунный ответ.

Образование гемоглобина совершенно невозможно без ионов меди. Поэтому одна из ее основных функций - **кровообразование**.

Установлено, что дефицит меди снижает антимикробную активность фагоцитов. Ослабленный фагоцит, «проглотив» микроб, вместо того чтобы переварить его, сам может стать жертвой, послужить источником питания и тем способствовать размножению бактерий.

Но, если бактерии уничтожены, иммунocyты начинают очистку от токсинов и «останков» своих и чужих клеток. Воспалительные процессы стихают, наступает выздоровление. В этом случае говорят о **противовоспалительном** значении меди.

Многие заболевания, как у детей, так и у взрослых сопровождаются выраженным дефицитом меди. Тяжелые формы анемии у детей - проявление сочетанной недостаточности меди и железа. При лейкозах, в основе которых лежат злокачественные превращения кроветворных клеток, организм человека теряет способность нормально включать медь в обмен веществ.

Свинец входит в состав более 200 минералов, в большинстве из них он является примесью и только 3 минерала образуют промышленные запасы: галенит PbS , англезит Pb_8O_4 , церуссит $PbCO_3$. Свинец находится в составе таких почвообразующих минералов, как калиевые полевые шпаты. В осадочных породах основная масса свинца сосредоточена в глиняной фракции.

В речных водах свинец содержится в растворенном виде и во взвешенном веществе. В различных реках может преобладать как растворенная, так и взвешенная форма свинца.

Свинец из атмосферы поступает на поверхность Земли в двух основных формах: водорастворимой и твердой, последняя в виде атмосферной пыли различного размера.

Источники поступления свинца в атмосферу делятся на 2 группы: поступление в результате естественных природных производств (извержения вулканов, с поверхности морей и океанов) и в результате антропогенных производств (выбросы металлургических комбинатов, выбросы любых промышленных предприятий).

При выплавке свинца на каждую тонну получаемого металла в окружающую среду выбрасывалось до 25 кг. В целом такой ежегодный выброс составляет около 50 тыс. т. свинца.

Свинец - давно известен своим токсичным действием на организм человека. Отравление свинцом проявляется неспецифическими симптомами: вначале повышенная возбудимость и бессонница, позже утомляемость и депрессия. Более поздние симптомы заключаются в расстройстве функции нервной системы и в поражении головного мозга. Свинец, так же, как и другие тяжелые металлы, кадмий, ртуть, отрицательно влияет на глазную сетчатку и ухудшает зрение.

Ртуть и ее соединения очень ядовиты. Ртуть входит в десятку наиболее опасных ядов. Особенно опасны соединения со связью C-Hg, а любое соединение ртути, попадающее в организм, обретает такие связи. Кроме того, ртуть образует проч-

ные связи с серой, связывает белки, и они утрачивают свою биологическую роль. Попадая в организм, она не выводится из него, а постоянно накапливается, поэтому возможны хронические отравления.

Металлическая ртуть - используется для изготовления катодов при электрохимическом получении едких щелочей и хлора. В производстве люминесцентных ламп, термометров, барометров, манометров и других измерительных приборов. Сулема - применяется для дезинфекции и для протравливания семян, используется в медицине.

Фульминат ртути (II) - взрывчатое вещество, используется в капсюлях патронов и снарядов в качестве детонаторов.

Соли ртути (II) - используют в качестве катализаторов в органическом синтезе.

Важность наличия серебра в организме и, в частности, в форменных элементах крови, иллюстрируется тем обстоятельством, что в одном эритроците содержатся близкие количества атомов кобальта и серебра, что свидетельствует о том, что Ag не является случайным микроэлементом. Хотя биологическая роль серебра формально неизвестна, некоторые данные позволяют предположить, что эта роль заключается, прежде всего, в поддержании стабильности геномов соматических клеток. Известно, что серебро связывается с азотистыми основаниями ДНК, вследствие чего снижается жизнеспособность бактерий. Вероятно, сходно воздействие Ag и на геномы вирусов. По-видимому, мощное препятствующее делению клеток действие является общим свойством серебра, что, в частности, следует из того, что оно подавляет рост хлореллы.

Обнаружено положительное влияние серебра на улучшение иммунитета, что связано с усилением обмена веществ.

К 1910 году коллоидное серебро использовалось для лечения инфекционных заболеваний и септических осложнений. Среди них: брюшной тиф, паратиф, скарлатина, лепра, менингит, сифилитические раны, гонорея, мягкий шанкр, эндометрит, цистит, простатит, пневмония, эндокардит, фурункулез, трахома, кератит, конъюнктивит, гингивит, стоматит.

А также, для лечения заболеваний хирургического профиля, требующих подавления патогенной микрофлоры в зоне раневой поверхности: абсцессы, аппендицит, мастит, нагноение придаточных пазух полости носа, нагноение.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1
ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ
(K⁺, Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺ и др.)

Цель: Провести качественный анализ катионов 1-ой аналитической группы.

Задачи:

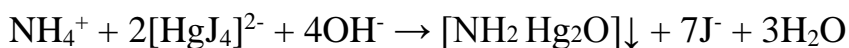
1. Изучить частные качественные реакции на катионы 1-ой аналитической группы.
2. Исследовать действие группового реагента.

Последовательность хода анализа смеси катионов первой группы с ее обоснованием и указанием химических реакций.

1. Ход анализа начинают с обнаружения иона аммония дробным методом реактивом Несслера (тетраиодиомеркуратом (II) калия), т.к. эта реакция является специфической, ей не мешают другие ионы. Кроме того, ион NH₄⁺, будет мешать обнаружению K⁺ и Na⁺ и о его присутствии необходимо знать заранее. Реактив Несслера – смесь K₂[HgJ₄]₄ и KOH, выделяет из раствора солей аммония _____ осадок иодида оксодимеркураммония.



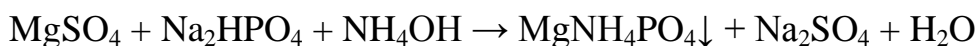
или в ионной форме:



2. Обнаружение иона магния.

Обнаружению Mg²⁺ другие катионы первой группы не мешают, и он тоже обнаруживается дробным методом.

Гидрофосфат натрия Na₂HPO₄ в присутствии NH₄OH и NH₄Cl с ионом Mg²⁺ образует _____ кристаллический осадок фосфата магния аммония.



или в ионной форме:



3. Удаление иона аммония.

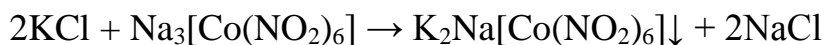
Ион аммония необходимо удалить из исследуемого раствора, т.к. он мешает обнаружению ионов калия и натрия.

Удаление NH₄⁺ основано на термическом разложении солей аммония с образованием газообразных продуктов.

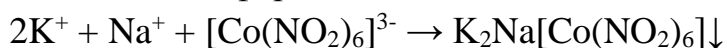


4. Обнаружение иона калия.

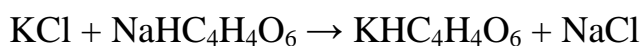
В центрифугате, не содержащего NH_4^+ , гексанитрокобальтат (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ при взаимодействии с ионом калия в нейтральной или уксуснокислой среде образует осадок _____ цвета гексанитрокобальтат (III) натрия - калия - $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.



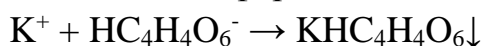
или в ионной форме:



Гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ выделяет из нейтрального раствора, содержащего K^+ , _____ мелкокристаллический осадок гидротартрата калия $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.



или в ионной форме

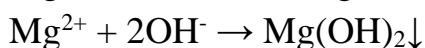
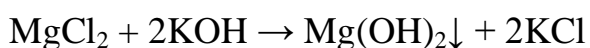


5. Удаление иона магния.

Если в растворе был обнаружен магний, то его необходимо удалить, т.к. он мешает обнаружению натрия.

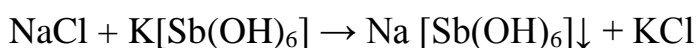
Удаление Mg^{2+} основано на трудной растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

При добавлении к центрифугату раствора KOH (но не NaOH !!!) Mg^{2+} осаждается в виде _____ аморфного осадка гидроксида магния.

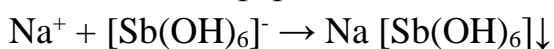


6. Обнаружение иона натрия в центрифугате, который не содержит NH_4^+ и Mg^{2+} .

Гексагидроксостибиат (V) калия $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ осаждает из нейтрального раствора, содержащего Na^+ , _____ кристаллический осадок гексагидроксостибиата (V) натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.



или в ионной форме:



Контрольная задача № ____.
Анализ смеси катионов первой аналитической группы в исследуемом растворе (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+})

Сокращения: К – капля

<i>№ операции</i>	<i>Название операции</i>	<i>Реактив</i>	<i>Выполнение операции</i>	<i>Внешний эффект в присутствии иона</i>	<i>Внешний эффект в задаче</i>	<i>Вывод</i>
1	2	3	4	5	6	7
1.	Обнаружение NH_4^+	Реактив Несслера	<u>На предметном стекле:</u> 1К. раствора задачи + 2К. реактива Несслера	Красно-бурый осадок		
2.	Обнаружение Mg^{2+}	Na_2HPO_4	<u>В цилиндрическую пробирку:</u> 2К. раствора задачи + 2К. NH_4Cl + 4К. Na_2HPO_4 + 4К. NH_4OH . На холоду, при потирании стеклянной палочкой.	Белый кристаллический осадок		
3.	Удаление NH_4^+	Выпаривание раствора и прокаливание сухого остатка.	<u>В тигель:</u> 10-12К. задачи, выпарить, сухой остаток прокалить до прекращения выделения белого «дыма». Сделать пробу на полноту удаления NH_4^+ . Для этого на предметное стекло палочкой поместить крупинку сухого остатка + 1К. H_2O + 1-2К. реактива Несслера. Добившись полного удаления NH_4^+ , охладить тигель, растворить осадок в 5-6К. H_2O . Если появится муть, раствор перенести в коническую пробирку, отцентрифугировать, осадок отбросить, в центрифугате открыть K^+ и Na^+ .			
4.	Обнаружение K^+	$Na_3[Co(NO_2)_6]$	<u>На предметном стекле:</u> 1К. задачи (нейтральной или слабощелочной) + 2К. $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Если в задаче NH_4^+ отсутствует, то берут 1К. задачи.	Желтый кристаллический осадок		
5.	Удаление Mg^{2+}	КОН	Если в задаче есть Mg^{2+} , то его необходимо удалить из центрифугата перед обнаружением Na^+ . <u>В коническую пробирку</u> поместить 3-4К. задачи и 1-2К. 2Н. раствора КОН, нагреть на водяной бане. Осадок $Mg(OH)_2$, отцентрифугировать, проверить полноту осаждения и отбросить. Центрифугат нейтрализовать раствором CH_3COOH и открыть Na^+ .			

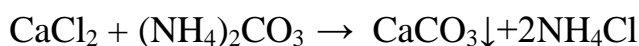
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2
ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ
(Ca²⁺, Ba²⁺ и др.)

Цель: Провести качественный анализ катионов 2-ой аналитической группы.

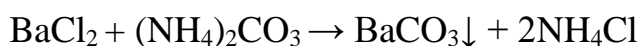
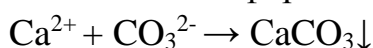
Задачи:

1. Изучить частные качественные реакции на катионы 2-ой аналитической группы.
2. Исследовать действие группового реагента.

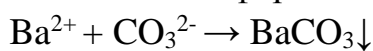
1. Отделение катионов второй группы от первой в виде труднорастворимых в воде карбонатов при помощи группового реактива (NH₄)₂CO₃, карбонаты катионов первой группы хорошо растворимы и при этом остаются в растворе.



или в ионной форме:



или в ионной форме:



Основное требование при отделении ионов – это полнота отделения.

Для достижения полноты отделения катионов 2-ой группы их осаждение ведут при следующих условиях:

а. в присутствии NH₄OH (не выполняется)

В водных растворах (NH₄)₂CO₃ сильно гидролизован как соль слабого основания и слабой кислоты:



Ион HCO₃⁻ образует с катионами второй группы Ba(HCO₃)₂ и Ca(HCO₃)₂, которые растворимы в воде. Полнота осаждения при этом не будет достигнута. Чтобы избежать образование гидрокарбонатов, осаждение катионов второй группы ведут в присутствии NH₄OH, который смещает равновесие гидролиза (NH₄)₂CO₃ влево.

б. при нагревании раствора до 50 ÷ 70 °C (не выполняется)

Карбонат аммония (NH₄)₂CO₃ в результате разложения содержит карбаминат аммония NH₂COONH₄, не дающий осадка с катионами второй группы:

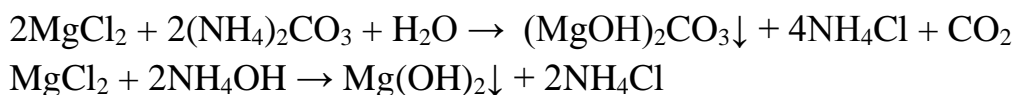


При нагревании раствора до 50÷70°C равновесие смещается влево.

Кроме того, нагревание способствует превращению аморфного осадка карбонатов в кристаллический, легче отделяемый центрифугированием.

в. при добавлении к раствору NH₄Cl (не выполняется)

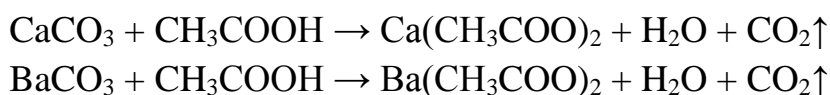
При действии карбоната аммония, в присутствии NH₄OH, помимо катионов второй группы частично осаждаются ион Mg²⁺ в виде гидроксида магния и его основной соли:



В хлориде аммония карбонат гидроксомагния и гидроксид магния растворяются и ион Mg²⁺ остается в растворе с первой группой катионов.

Итак, катионы 2-ой группы осаждают карбонатом аммония в присутствии NH₄OH, NH₄Cl, при нагревании до 50÷70°C.

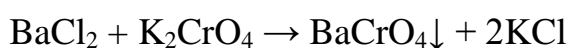
2. Растворение осадка карбонатов кальция и бария в уксусной кислоте:



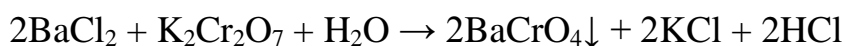
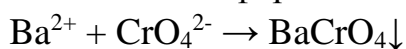
3. Обнаружение иона бария.

Поскольку барий мешает обнаружению кальция реакцией с оксалатом аммония (NH₄)₂C₂O₄, т.к. образует с этим реактивом _____ осадок, то необходимо узнать, присутствует ли он в растворе.

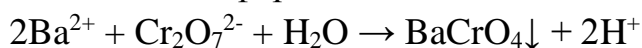
Хромат калия K₂CrO₄ и дихромат (бихромат) калия K₂Cr₂O₇ образуют с катионом бария _____ кристаллический осадок хромата бария BaCrO₄:



или в ионной форме:



или в ионной форме:

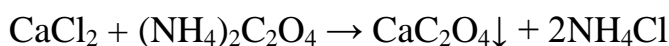


4. Отделение иона бария перед обнаружением кальция.

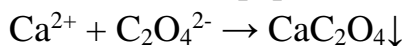
Осуществляется добавлением к анализируемому раствору хромата или дихромата калия. Ba²⁺ осаждаются в виде труднорастворимого хромата (реакции указаны выше), а хромат и дихромат кальция хорошо растворимы и ион кальция остается в растворе.

5. Обнаружение иона кальция в растворе (центрифугате), который не содержит катион бария.

Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с катионом кальция образует _____ кристаллический осадок оксалата кальция CaC_2O_4 .



или в ионной форме:



Контрольная задача № ____.

Анализ смеси катионов второй аналитической группы с отделением от первой группы катионов

Сокращения: К – капля

<i>№ операции</i>	<i>Название операции</i>	<i>Реактив</i>	<i>Выполнение операции</i>	<i>Внешний эффект в присутствии иона</i>	<i>Внешний эффект в задаче</i>	<i>Вывод</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
1	Обнаружение NH_4^+	Реактив-Несслера	<u>На предметном стекле:</u> 1К. задачи + 2К. реактива Несслера	Красно-бурый осадок		
2	Отделение катионов 2 группы от катионов 1 группы.	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	<u>В коническую (центрифужную) пробирку:</u> 12-15К. задачи + NH_4OH до запаха + 2-3К. NH_4Cl + нагреть до 60^0-70^0 + 8-10 К. группового реактива $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + перемешать + отцентрифугировать. Не отделяя раствор от осадка, проверить полноту осаждения, добавлением 1К. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ к раствору над осадком. При появлении мути добавить еще 2-3К. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, перемешать, снова отцентрифугировать, проверить полноту осаждения. Добившись полного осаждения 2 группы катионов, нагреть жидкость с осадком на бане, отцентрифугировать, центрифугат перенести в другую пробирку. Осадок промыть 1 раз горячей водой.			
3	Растворение осадка (CaCO_3 , BaCO_3)	CH_3COOH	<u>В коническую пробирку с осадком:</u> добавить 6-8К. раствора CH_3COOH + нагреть на водяной бане до растворения осадка	растворение осадка		
4	Обнаружение Ba^{2+}	K_2CrO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	<u>В цилиндрическую пробирку:</u> перенести 2-3К. уксусно – кислого раствора из конической пробирки + 2К. K_2CrO_4	желтый кристаллический осадок		

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3
ТРЕТЬЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ
(Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ и др.)

Цель: Провести качественный анализ катионов 3-ой аналитической группы.

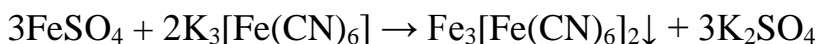
Задачи:

1. Изучить частные качественные реакции на катионы 3-ой аналитической группы.
2. Исследовать действие группового реагента.

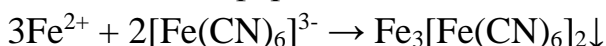
1. Обнаружение иона железа (II).

Катионы Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ имеют специфические реакции, поэтому их обнаруживают в начале хода анализа в отдельных порциях задачи.

Реактивом на Fe²⁺ является гексацианоферрат (III) калия K₃[Fe(CN)₆], с Fe²⁺ образует _____ осадок турнбулевой сини (гексацианоферрат (III) железа (II)):

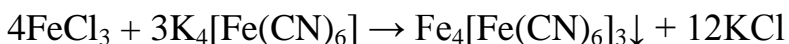


или в ионной форме:

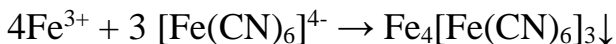


2. Обнаружение иона железа (III).

Реактивом на Fe³⁺ является гексацианоферрат (II) калия K₄[Fe(CN)₆], с Fe³⁺ он образует _____ осадок берлинской лазури (гексацианоферрат (II) железа (III)):



или в ионной форме:

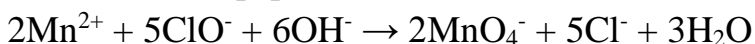


3. Обнаружение иона марганца (II).

Реактивом на Mn²⁺ служит щелочной раствор гипохлорита натрия NaClO. С Mn²⁺ он образует перманганат натрия NaMnO₄, который окрашивает раствор в малиново-фиолетовый цвет:

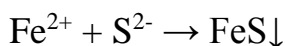


или в ионной форме:

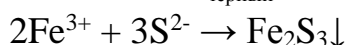


4. Отделение катионов третьей группы от катионов второй и первой групп.

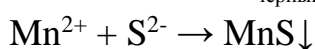
При действии группового реактива $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии NH_4OH , NH_4Cl и нагревании, катионы 3-й группы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} осаждаются в виде сульфидов, а Al^{3+} в виде гидроксида, т.к. произведение растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$ будет достигнуто раньше, чем произведение растворимости сульфида алюминия. Катионы 1-й и 2-й групп остаются при этом в растворе.



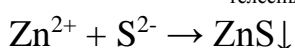
черный



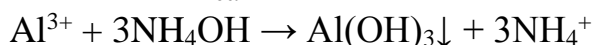
черный



телесный



белый



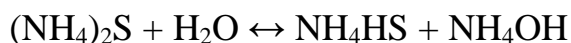
Белый

Для достижения полноты отделения катионов 3-й группы их осаждение ведут при следующих условиях:

а. в присутствии NH_4OH (не выполняется)

Сульфиды и гидроксиды катионов 3-й группы растворимы в сильных кислотах, которые образуются в результате гидролиза растворимых солей данных катионов. Гидроксид аммония добавляют для нейтрализации этих кислот.

Кроме того, NH_4OH добавляют для подавления гидролиза группового реактива, в результате которого образуется гидросульфид – ион, а гидросульфиды катионов 3-й группы растворимы в воде и полнота осаждения не будет достигнута.



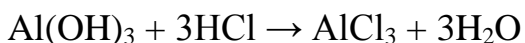
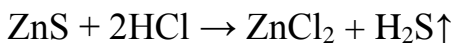
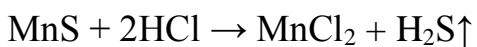
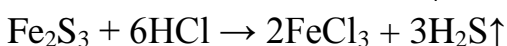
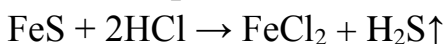
б. в присутствии NH_4Cl и нагревании раствора (не выполняется)

Сульфиды некоторых катионов 3-й группы легко переходят в коллоидное состояние и остаются в растворе. Чтобы предупредить это нежелательное явление, осаждение ведут из горячего раствора в присутствии электролита – коагулятора NH_4Cl . Хлорид аммония прибавляют еще и для того, чтобы после введения NH_4OH из раствора не выпал осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

в. свежеприготовленные реактивы $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и NH_4OH (не выполняется)

Данные реактивы, поглощая CO_2 , из воздуха, частично превращаются в карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. При этом вместе с 3-й группой будут осаждаться катионы 2-й группы.

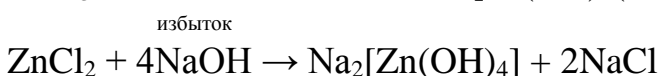
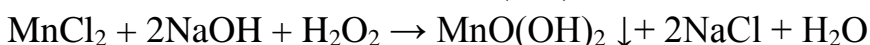
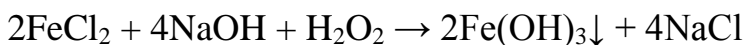
5. Растворение осадка катионов 3-й группы в HCl:



6. Отделение Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ от Al³⁺ и Zn²⁺ в полученном солянокислом растворе.

Отделение основано на амфотерном характере гидроксидов Al³⁺ и Zn²⁺, которые растворяются в избытке щелочи.

При добавлении щелочи и пероксида водорода к солянокислому раствору гидроксиды железа и марганца выпадают в осадок, а алюминий и цинк в виде [Al(OH)₄(H₂O)₂]⁻ и [Zn(OH)₄]²⁻ остаются в растворе:



избыток

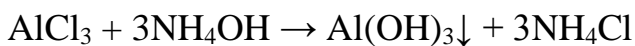
Осадок отделяют и отбрасывают, а в центрифугате открывают Al³⁺ и Zn²⁺.

7. Обнаружение иона алюминия.

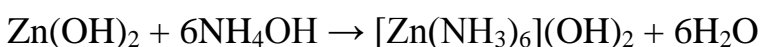
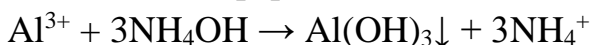
Сначала действием HCl разрушаем комплексный ион и получаем ион Al³⁺



NH₄OH в присутствии NH₄Cl с Al³⁺ образует _____ хлопьевидный осадок Al(OH)₃. Гидроксид цинка Zn(OH)₂ в осадок не выпадает, т.к. он растворяется в избытке NH₄OH и солях аммония.



или в ионной форме:



8. Обнаружение иона цинка.

Действием HCl разрушаем комплексный ион [Zn(OH)₄]²⁻ и получаем ион Zn²⁺.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4
ЧЕТВЕРТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ
(Ag⁺, Pb²⁺, Hg₂²⁺, Cu²⁺, Hg²⁺)

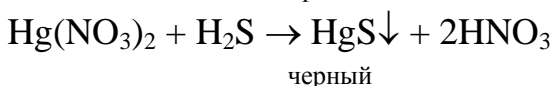
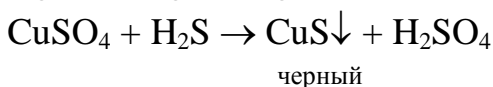
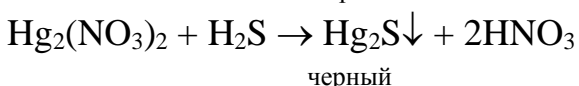
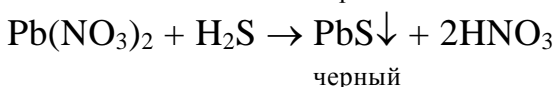
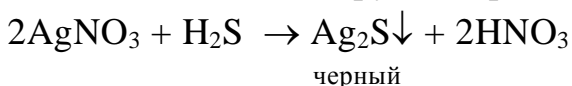
Цель: Провести качественный анализ катионов 4-ой аналитической группы.

Задачи:

1. Изучить частные качественные реакции на катионы 4-ой аналитической группы.
2. Исследовать действие группового реагента.

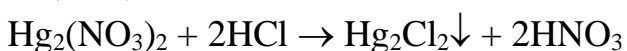
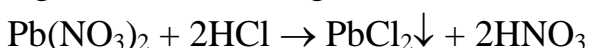
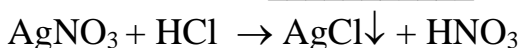
У сульфидов катионов 4-й группы значения произведения растворимости (ПР) настолько малы, что превышаются не только при действии сульфидом аммония, но и при пропускании сероводорода, дающего гораздо меньше сульфид – ионов. Превышаются значения ПР сульфидов 4-й группы даже в присутствии сильных кислот, подавляющих диссоциацию сероводородной кислоты.

Групповым реактивом 4-й группы служит сероводород в кислой среде (HCl). Катионы 3-й группы при этом не осаждаются.



Катионы 4-й группы по растворимости хлоридов делятся на две подгруппы.

В подгруппу серебра входят Ag⁺, Hg₂²⁺ и Pb²⁺, дающие с хлороводородной кислотой мало растворимые в воде хлориды. **К подгруппе меди относятся Cu²⁺, Hg²⁺,** хлориды которых растворимы в воде, _____ цвета.



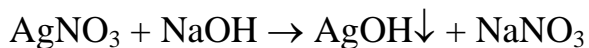
Мало растворимы в воде также гидроксиды, фосфаты и карбонаты катионов 4-й группы.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ 4 ГРУППЫ

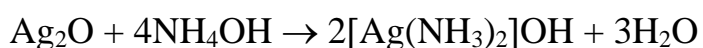
Реакции катиона Ag⁺

В водных растворах Ag⁺ бесцветен.

1. **Едкие щелочи** образуют с ионом Ag⁺ _____ осадок Ag₂O, который образуется вследствие распада получающегося первоначально неустойчивого гидроксида серебра:

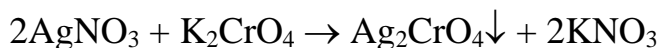


Осадок растворим в NH₄OH с образованием комплексного соединения гидроксид диамминсеребра:

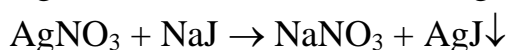
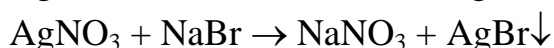
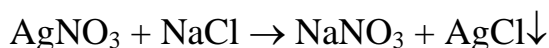


Реакцию проводят в присутствии NH₄Cl

2. **Хромат калия K₂CrO₄** образует с ионом серебра _____ цвета осадок Ag₂CrO₄:



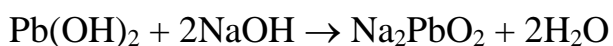
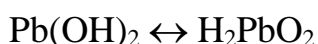
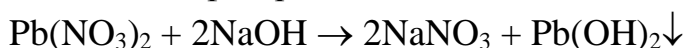
3. **Растворы хлоридов, бромидов, иодидов** (ионы Cl⁻, Br⁻, J⁻) образуют с Ag⁺ осадки: _____ AgCl↓, _____ AgBr↓ и AgJ↓:



Реакции катиона Pb²⁺

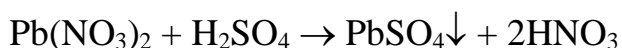
В водных растворах Pb²⁺ бесцветен.

1. **Едкие щелочи и NH₄OH** образуют с Pb²⁺ _____ осадок гидроксида свинца (II) Pb(OH)₂, который растворим в избытке щелочи, т.к. обладает амфотерными свойствами:

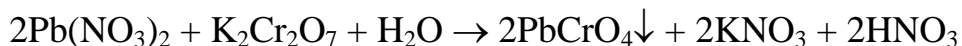
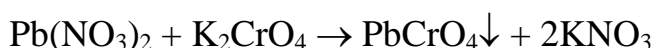


плюмбит натрия

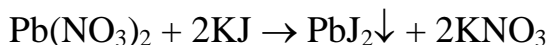
2. **Серная кислота** и растворимые сульфаты (ион SO₄²⁻) осаждают Pb²⁺ в виде _____ осадка PbSO₄↓



3. **Хромат калия K_2CrO_4** и бихромат калия $K_2Cr_2O_7$ образуют с Pb^{2+} хромат свинца – осадок _____ цвета:



4. **Иодид калия KJ** с Pb^{2+} образует _____ осадок PbJ_2 :



Реакции катионов ртути (в учебных целях не выполнять!!!).

В водных растворах ионы ртути бесцветны. Соли ртути ядовиты! Работать с ними осторожно.

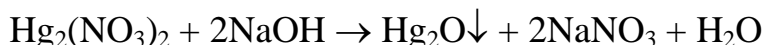
Различают соединения двухвалентной ртути Hg^{2+} и соединения, в которых ртуть электрохимически одновалентна – Hg_2^{2+} .

В соединениях с одновалентной ртутью, ртуть соединяется между собой:



Реакции катионов Hg_2^{2+}

1. **Щелочи** выделяют из растворов солей Hg_2^{2+} черный осадок оксида ртути (I):



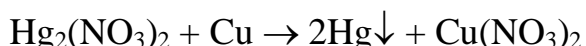
2. **NH_4OH** с Hg_2^{2+} образует белый осадок комплексной соли:



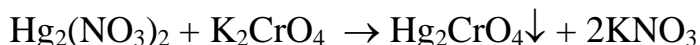
Осадок легко разлагается с выделением черной свободной ртути:



3. Восстановление Hg_2^{2+} до металлической ртути более активными металлами:

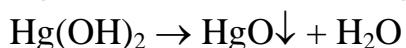
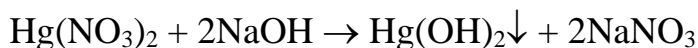


4. **Хромат калия K_2CrO_4** осаждает Hg_2^{2+} в виде красного осадка хромата одновалентной ртути:



Реакции Hg²⁺

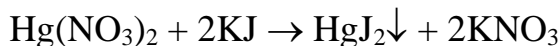
1. **Едкие щелочи** с Hg²⁺ образуют желтый осадок HgO:



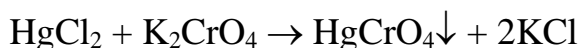
2. **NH₄OH** осаждает Hg²⁺ в виде белого осадка комплексной соли:



3. **KJ** образует с Hg²⁺ оранжево-красный осадок HgJ₂:



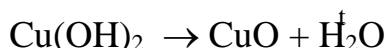
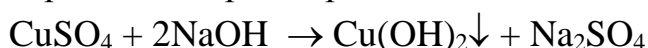
4. **Хромат калия K₂CrO₄** образует с катионом Hg²⁺ желтый осадок хромата ртути (II):



Реакции катиона Cu²⁺

Растворы солей меди _____ или _____ цвета.

1. **Едкие щелочи** образуют с Cu²⁺ _____ осадок Cu(OH)₂, чернеющий при нагревании вследствие превращения в CuO:



2. **NH₄OH** с Cu²⁺ реагирует следующим образом:

а) при недостатке NH₄OH образуется осадок основной соли _____ цвета



б) избыток NH₄OH переводит основной сульфат меди в комплексную соль – сульфат тетрааммин-меди (II), сообщаящий раствору _____ цвет:



Вопросы, изучаемые при подготовке к занятию:

1. Какие катионы относятся к 4-ой аналитической группе? Чем они отличаются от катионов 3-ей группы?

2. Что является групповым реактивом (реагентом) на катионы 4-ой группы? В виде каких соединений осаждаются данные катионы?

3. По растворимости каких соединений 4-ая группа делится на две подгруппы? Какие катионы относятся к подгруппе серебра, а какие – к подгруппе меди?

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ХОД АНАЛИЗА АНИОНОВ ТРЕХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

1. Общая характеристика трех аналитических групп анионов.
2. Биологическое значение анионов трех аналитических групп.

1. Общая характеристика трех аналитических групп анионов	<p>Общепринятой классификации анионов не существует. В разработанных на кафедре химии методических указаниях принято деление анионов на три аналитических группы по растворимости солей бария и серебра.</p> <p>Анализ анионов имеет свои особенности. В отличие от катионов анионы обычно не мешают обнаружению друг друга. Поэтому многие из них обнаруживают дробным методом в отдельных порциях исследуемого раствора.</p> <p>К 1-й аналитической группе анионов относят сульфат-ион, карбонат-ион, фосфат-ион, силикат-ион, борат-ионы, сульфат-ион и тиосульфат-ион. С катионом бария они образуют соли, мало растворимые в воде, но легко растворяющиеся в разбавленных минеральных кислотах (за исключением сульфата бария). Поэтому групповой реагент — хлорид бария осаждает анионы 1-й группы только в нейтральной (или слабощелочной) среде.</p> <p>Соли серебра анионов 1-й группы растворяются в разбавленной азотной кислоте, а некоторые — даже в воде.</p> <p>2-я группа объединяет хлорид-ион Cl^-, бромид-ион Br^-, иодид-ион I^-, сульфид-ион S^{2-} и некоторые другие анионы, серебряные соли которых не растворимы в воде и в разбавленной азотной кислоте.</p> <p>Реагент на 2-ю группу анионов — нитрат серебра Ag в присутствии разбавленной азотной кислоты. Бариевые соли этих анионов растворимы в воде.</p> <p>К 3-й группе анионов относят нитрат-ион NO_3^-, нитрит-ион NO_2^- и др. Соли этих анионов, в том числе бария и серебра, хорошо растворимы в воде. Группового реагента на анионы 3-й группы нет.</p>
2. Биологическое значение анионов трех аналитических групп	
Обнаружение анионов 1-й группы имеет большое практическое значение, соединения их широко применяют в сельском хозяйстве. Некоторые сульфаты, например, K_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, входят в состав минеральных удобрений, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ вносят в почвы для снижения их засоленности, а купоросы	

$\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ используют как С/Х яды.

Кол-во ионов SO_4^{2-} приходится определять в водных вытяжках из почвы и в природных водах. Питьевая вода должна содержать не более 60 мг сульфатов в 1 л.

Из карбоната в почвах преобладает CaCO_3 и MgCO_3 карбонаты же щелочных металлов присутствуют в незначительных количествах. От содержания CaCO_3 и MgCO_3 в почве зависит её обменная поглотительная способность; CaCO_3 и доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ применяют для нейтрализации (известкования) сильнокислых почв.

Почвы содержат также фосфаты в связанном и отчасти в подвижном, доступном для растений состояниях. Поскольку фосфор является элементом питания растений, недостаток его в почве возмещают с помощью фосфорных удобрений. Все они представляют собой соли фосфорной кислоты. Так, фосфорит и апатит содержат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, преципитат - CaHPO_4 , суперфосфат - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Анионы Cl^- и I^- имеют существенное биологическое и сельскохозяйственное значение. Хлорид-ион всегда присутствует в природных водах - в 1 л. гпитьевой воды его должно быть не более 40 мг. Имеется он и в водных вытяжках из почвы. Почвы, содержащиеся в верхнем слое более 2% солей, считают засоленными. При этом нередко наблюдается хлоридное засоление почв, вызываемое главным образом солями NaCl , CaCl_2 и MgCl_2 .

Соединение йода - постоянная составная часть организмов растений и животных. Последние получают под с кормами и питьевой водой. Ионы йода накапливаются тканями в виде йод органических соединений; особенно много йода содержится в щитовидной железе. Недостаток йода в природных водах и в растительной пище вызывает у человека болезнь (зоб). Замечено, что от содержания йода в пище зависят также рост и развитие сельскохозяйственных животных, интенсивность их откорма. Таким образом, йод - микроэлемент. Сероводород и сульфиды образуются в природе при минерализации (разложении) белковых веществ.

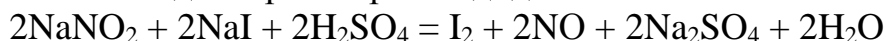
Нитраты токсичны. Неорганические нитраты вызывают отек легких, тошноту, рвоту, острую сердечно-сосудистую недостаточность. Смертельная доза для человека 8-15 мг/л, допустимое суточное потребление 5мг/л. Для суммы нитратов Na, K, Ca, NH_4 ПДК: в воде 45 мг/л, в почве 130 мг/кг, в овощах и фруктах (мг/кг): картофель 250, капуста белокочанная поздняя 500, морковь поздняя 250, свекла 1400, лук репчатый 80, кабачки 400, дыни 90, арбуз, груши, яблоки 60.

Вдыхание паров органических нитратов, попадание их на кожу и в пищеварительный тракт вызывает головную боль, учащенное сердцебиение. Окисляют гемоглобин в метгемоглобин.

Нитраты аммония, натрия и калия широко применяют как минеральные азотные удобрения. Так как нитраты хорошо растворимы в воде, то после внесения этих удобрений в почву они быстро оказываются в растениях. Поэтому существует опасность избыточного содержания нитрат-ионов в плодах.

Нитриты, соли неустойчивой азотистой кислоты HNO_2 . Наиболее широко известны нитриты натрия NaNO_2 и калия KNO_2 . Эти стабильные при хранении

и нагревании нитриты можно получить сильным нагреванием соответствующих нитратов. Все нитриты хорошо растворимы в воде. Обладают как восстановительным, так и окислительным действием. При окислении азот, присутствующий в нитритах в степени окисления +3, окисляется до степени окисления +5 (до нитрат-иона), в кислой среде азот восстанавливается до степени окисления +2 (до монооксида азота NO). Например, нитрит натрия используют в промышленности при выделении элементарного йода из разбавленных водных растворов иодидов:



При отравлении NaNO_2 в крови образуется метгемоглобин, повреждаются мембраны эритроцитов. Возможно образование нитрозаминов из NaNO_2 и аминов непосредственно в желудочно-кишечном тракте.

Нитрат натрия NaNO_3 (чилийская селитра) и нитрат калия KNO_3 (индийская селитра) встречаются в природе в Индии и в Чили. В России натриевую селитру в виде белого налета получали при гниении различных органических остатков растительного и животного происхождения. Так как нитрат натрия гигроскопичен и не годится для изготовления пороха, его превращали в нитрат калия обработкой горячим насыщенным раствором KCl . В настоящее время нитраты натрия и калия получают при нейтрализации азотной кислоты с использованием соды Na_2CO_3 , поташа K_2CO_3 и др.

Нитриты, например, NaNO_2 и KNO_2 , токсичны, вызывают головную боль, рвоту, угнетают дыхание. При отравлении NaNO_2 в крови образуется метгемоглобин, повреждаются мембраны эритроцитов. Возможно образование нитрозаминов из NaNO_2 и аминов непосредственно в желудочно-кишечном тракте.

Нитриты органические высокотоксичные соединения. Этил- и пентилнитриты учащают пульс, понижают кровяное давление, окисляют гемоглобин в метгемоглобин, обладают сосудорасширяющим действием. Изопентилнитрит - противоядие при отравлении синильной кислотой и ее солями.

Нитриты используют при синтезе азокрасителей, при получении капролактама, как окислители или восстановители в промышленности. Иногда нитриты применяют как пищевые консерванты.

Нитриты натрия и калия входят в состав нитрат-нитритной смеси, которая в расплавленном состоянии служит хорошим негорючим теплоносителем (температура 200-450°C). NaNO_2 в очень небольших количествах ранее добавляли в некоторые колбасные изделия для придания им «естественного» красного цвета.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

АНАЛИЗ АНИОНОВ

(SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} - 1-я группа; Cl^- , Br^- , I^- - 2-я группа;
 NO_2^- , NO_3^- -3-я группа)

Цель: Провести качественный анализ анионов.

Задачи:

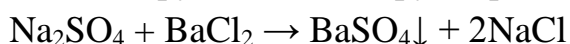
1. Познакомиться с различными классификациями анионов.
2. Изучить частные качественные реакции на анионы разных аналитических групп.

Анализ анионов имеет свои особенности. В отличие от катионов анионы обычно не мешают обнаружению друг друга. Поэтому многие из них обнаруживают дробным методом в отдельных порциях исследуемого раствора.

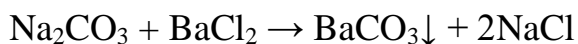
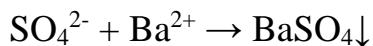
Последовательность хода анализа смеси анионов 1-3-й групп с указанием химических реакций.

1. Обнаружение сульфат-иона.

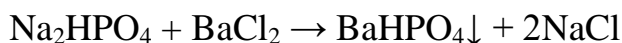
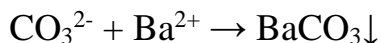
Хлорид бария BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде осаждает анионы 1-й группы в виде труднорастворимых солей бария:



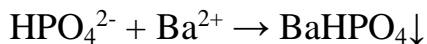
или в ионной форме:



или в ионной форме:



или в ионной форме:



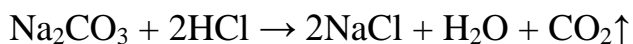
В присутствии щелочей или NH_4OH , переводящих ион HPO_4^{2-} в PO_4^{3-} , получается средняя соль:



Осадки BaCO_3 , BaHPO_4 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ растворяются в HCl , а осадок BaSO_4 не растворяется. На этом основано обнаружение SO_4^{2-} в присутствии CO_3^{2-} , PO_4^{3-} .

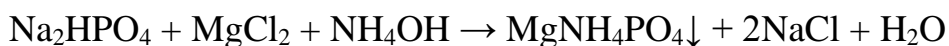
2. Обнаружение карбонат-иона.

Кислоты (HCl, H₂SO₄) разлагают карбонаты с выделением оксида углерода (IV):



3. Обнаружение фосфат-иона.

Магнезиальная смесь (MgCl₂ + NH₄OH + NH₄Cl) выделяет из растворов гидрофосфата натрия и фосфата натрия _____ кристаллический осадок фосфата магния – аммония:

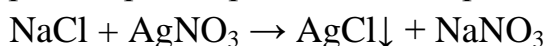


или в ионной форме:

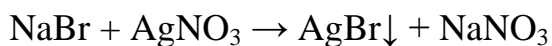
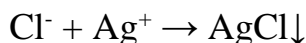


4. Обнаружение хлорид-иона.

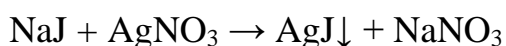
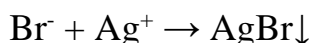
Нитрат серебра образует с анионами 2-й группы галогениды серебра, которые не растворимы в воде и разбавленной азотной кислоте:



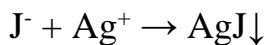
или в ионной форме:



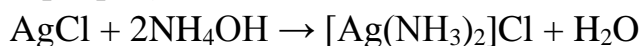
или в ионной форме:



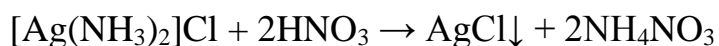
или в ионной форме:



При добавлении к осадку анионов 2-ой группы NH₄OH (реактив для растворения AgCl) осадок AgCl растворяется с образованием хлорида диаммин-серебра (I).

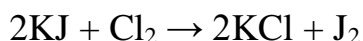


Осадки AgI, AgBr не растворяются, но AgBr растворяется в избытке NH₄OH. К раствору (центрифугату), содержащему Cl⁻ прибавляют HNO₃, комплексный ион [Ag(NH₃)₂]⁺ разрушается в результате образования более прочного катиона NH₄⁺ и хлорид серебра снова выпадает в осадок:

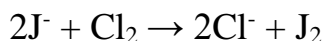


5. Обнаружение иодид - иона и бромид - иона в одной пробирке.

При одновременном присутствии J^- и Br^- хлорная вода сначала окисляет J^- с образованием свободного йода:



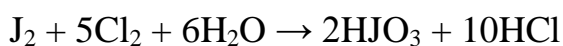
или в ионной форме:



J_2 трудно растворим в воде, но хорошо растворим в бензоле (C_6H_6), четыреххлористом углероде (CCl_4). При этом органический растворитель окрашивается в фиолетовый цвет.

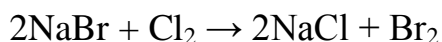
Реакцию проводят в растворе, подкисленном 2Н. серной кислотой, т.к. в щелочной среде окраска йода обесцвечивается.

При дальнейшем прибавлении к исследуемому раствору хлорной воды, ее избыток окисляет получившийся йод до иодноватой кислоты:

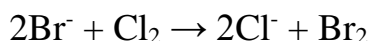


Фиолетовая окраска органического растворителя в результате этого процесса обесцвечивается.

После этого хлорная вода содержится в необходимом количестве для окисления Br^- с выделением свободного брома, окрашивающего слой органического растворителя в красновато-бурый цвет:



или в ионной форме:



6. Обнаружение нитрат-иона.

Дифениламин (C_6H_5)₂NH окисляется ионом NO_3^- до продукта, имеющего _____ окраску.

Вопросы, изучаемые при подготовке к занятию:

1. Классификация анионов на три аналитических группы. Указать групповые реактивы.
2. На чем основано обнаружение SO_4^{2-} в присутствии CO_3^{2-} и PO_4^{3-} ?
3. Какой аналитической реакцией обнаруживают CO_3^{2-} в ходе анализа?
4. Какой аналитической реакцией обнаруживают PO_4^{3-} в ходе анализа?
5. На чем основано обнаружение Cl^- в присутствии Br^- и J^- ?
6. На чем основано обнаружение J^- и Br^- хлорной водой при совместном их присутствии?
7. Какой аналитической реакцией обнаруживают NO_3^- в ходе анализа?

Раздел III. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА. МЕТРОЛОГИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. Основные понятия количественного анализа.
2. Классификация методов количественного анализа, их сущность.
3. Аналитическая химия как метрологическая наука.
4. Классификация погрешностей химического анализа. Метрологические и аналитические характеристики методов анализа.

1. Количественный анализ	- это сложный процесс, в котором при анализе любого объекта можно выделить следующие основные этапы: постановка задачи, выбор метода и методики анализа, отбор пробы и подготовка ее к анализу, проведение измерения аналитического сигнала, обработка результатов измерений.
Цель количественного анализа	- это определение по величине аналитического сигнала концентрации или количества компонентов, входящих в состав анализируемых материалов.
Метод анализа	- это совокупность принципов, положенных в основу анализа безотносительно к конкретному объекту и определяемому веществу.
Методика анализа	- это подробное описание всех условий и операций проведения анализа конкретного объекта.
<p>Выбор метода и методики анализа определяется прежде всего <u>задачей</u>, стоящей перед химиком-аналитиком: необходимостью определять элементы, функциональные группы, химические соединения; провести анализ без разрушения образца или на расстоянии; определить компонент очень быстро и с необходимой точностью и т. д.</p> <p>В связи с этим, выбирая метод и методику, нужно принимать во внимание основные факторы, которые их характеризуют:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ чувствительность, ➤ избирательность, ➤ точность анализа, ➤ экспрессность метода, ➤ стоимость, ➤ автоматизация анализа и др. <p>Химический анализ начинают с отбора и подготовки пробы к анализу. Для проведения анализа, как правило, готовят так называемую среднюю (представительную) пробу.</p>	
Средняя (представительная) проба	- это небольшая часть анализируемого объекта, средний состав и свойства которой должны соответствовать среднему составу и свойствам исследуемого объекта.
<p>Приемы и порядок отбора пробы различных материалов предусмотрены Государственным стандартом (ГОСТ) или техническими условиями (ТУ). Выпол-</p>	

<p>нение этой операции всегда подчинено единому принципу: средняя проба должна быть составлена из большего числа мелких порций, взятых в разных местах анализируемого неоднородного материала. Различают генеральную, лабораторную и анализируемую пробы.</p>	
<p>Генеральная проба, называемая иногда первичной, отбирается непосредственно из анализируемого объекта. Она достаточно большая. Из генеральной пробы путем сокращения получают лабораторную пробу, которую делят на три части. Одну часть используют для предварительных исследований, другую – для возможных в будущем арбитражных анализов, третью – непосредственно для анализа (анализируемая проба). Для анализируемой пробы проводят несколько параллельных определений компонента из отдельных навесок (если вещество твердое) или аликвот (если анализируемый объект – жидкость или газ).</p>	
Навеской	называют массу вещества, необходимую для выполнения анализа (10-1000 мг).
При отборе пробы необходимо учитывать:	<ol style="list-style-type: none"> 1) агрегатное состояние анализируемого объекта; 2) неоднородность материала; 3) требуемую точность оценки содержания компонента; 4) возможность изменения состава объекта и содержания компонента во времени; 5) способ измерения аналитического сигнала.
При подготовке пробы к анализу	<p>можно выделить три основных стадии: высушивание, разложение (чаще с переводением пробы в раствор), устранение влияния мешающих компонентов путем осаждения, экстрагирования органическими растворителями, возгонки, дистилляции.</p> <p>После отбора и подготовки пробы к анализу наступает стадия, на которой определяют концентрацию или количества компонента путем измерения аналитического сигнала.</p>
Аналитический сигнал	<p>- это измеряемая физическая величина, функционально связанная с содержанием определяемого компонента. Эта может быть силы тока, ЭДС системы, оптическая плотность, интенсивность излучения и т.д.</p> <p>При измерении аналитического сигнала необходимо учитывать наличие полезного аналитического сигнала и аналитического сигнала фона.</p>
Полезный аналитический сигнал	- является функцией содержания только определяемого компонента.
Аналитический сигнал фона	является функцией содержания других веществ в анализируемом материале, а также это сигналы, возникающие при работе измерительных приборов, и не имеющие отношения к определяемому компоненту, но накладывающийся на его собственный аналитический сигнал.

	Для учета аналитического сигнала фона часто используют прием, называемый «холостой опыт» («холостая проба»).
«Холостая проба»	- это проба, которая содержит все компоненты, кроме определяемого. Она должна быть проведена через все стадии анализа. Полезным сигналом при этом будет аналитический сигнал, равный разности измеряемого аналитического сигнала и аналитического сигнала фона.
Стандартные образцы, растворы	- это образцы, растворы с различным и точно известным содержанием определяемого компонента.
Метод градуировочного графика	в его основе лежит сравнение величины аналитического сигнала анализируемого вещества с значениями аналитического сигнала стандартных образцов, растворов (образцов сравнения).
Сущность метода градуировочного графика заключается в следующем:	готовят серию стандартных образцов или растворов, измеряют аналитический сигнал, по полученным данным строят градуировочный график в координатах «аналитический сигнал – содержание компонента». Затем готовят анализируемую пробу, измеряют аналитический сигнал и по градуировочному графику определяют содержание компонента в анализируемом веществе.
2. Классификация методов количественного анализа	К химическим методам относят гравиметрические методы анализа (измеряют массу вещества), титриметрические (измеряют объем раствора), газовольютметрические (измеряют объем отдельных компонентов газовой смеси). К физико-химическим и физическим (инструментальным) методам относятся спектроскопические, электрохимические, радиометрические, хроматографические, биохимические и др. Спектроскопические методы анализа основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с атомами или молекулами анализируемого вещества. Это взаимодействие сопровождается явлениями, из которых наиболее важны испускание (излучение), поглощение и отражение лучистой энергии. Эти методы обычно делят на атомную и молекулярную спектроскопию. К ним относятся эмиссионный спектральный анализ, фотометрические методы (колориметрия, спектрофотометрия, турбидиметрия, нефелометрия), фотометрия пламени, атомно-абсорбционный и люминесцентный методы, рентгеноспектральный анализ, магнитная спектроскопия.

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

Потенциометрические методы анализа основаны на измерении электродвижущей силы (ЭДС).

Кондуктометрические методы основаны на измерении электропроводности или сопротивления раствора.

Кулонометрические методы анализа основаны на измерении количества электричества, израсходованного на электропревращение (восстановление или окисление) определяемого вещества.

Вольтамперометрические методы, к которым относится полярография, основаны на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку, от внешнего наложенного напряжения.

Радиометрические методы анализа основаны на измерении излучений радиоактивных элементов и применяется для количественного определения радиоактивных изотопов в исследуемом материале.

Хроматографические методы – это методы разделения и определения веществ, в основе которых лежит фазовое разделение смеси на отдельные компоненты с помощью адсорбции.

Биохимические методы основаны на использовании процессов, происходящих с участием биологических компонентов (ферментов, антител и т.п.). Аналитическим сигналом при этом чаще всего являются либо начальная скорость процесса, либо конечная концентрация одного из продуктов реакции, определяемая любым инструментальным методом.

На практике классические (химические) методы уступают место инструментальным, как более чувствительным и быстрым методам с возможностью автоматизации и компьютеризации. 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 определения содержания компонентов в анализируемых материалах.

3. Метрологией	<p>называют науку, изучающую методы измерения величин.</p> <p>Под измерением понимают определение числового значения измеряемой величины, выраженного в определенных единицах. При химическом анализе получают метрологические характеристики веществ и выясняют их соответствие определенным стандартам и нормам.</p>
Аналитическая химия	<p>проводит метрологическую оценку вещества и определяет его соответствие требованиям нормативно-технической документации. Чтобы результаты количественного анализа были правильными, все аналитические приборы регулярно подвергаются обязательной проверке в специальных метрологических лабораториях. В случае необходимости проводят настройку и калибровку приборов и измерителей.</p>
Задачи аналитической химии как метрологической науки:	<ol style="list-style-type: none"> 1) расчет количественного содержания веществ в материалах, элементов, функциональных групп в веществах; 2) определение и расчет правильности и воспроизводимости химического анализа; 3) оценка правильности аналитических приборов и измерителей и их калибровка; 4) разработка метрологических документов, нормирующих качественные и количественные химические показатели веществ и материалов, — государственных стандартов, технических условий, фармакопейных статей; 5) метрологическая оценка применимости химических реакций для целей анализа.
4. Относительная погрешность	<p>может быть выражена в долях или процентах.</p>
Систематические погрешности	<p>- погрешности, вызванные постоянно действующей причиной, они постоянны во всех измерениях или меняются согласно какому-то постоянно действующему закону, могут быть выявлены и устранены.</p>
Случайные погрешности	<p>- погрешности, причины, появления которых неизвестны, могут быть оценены методами математической статистики.</p>
Грубые промахи	<p>- погрешности, резко искажающие результаты анализа, легко обнаруживаемы, вызванные небрежностью или некомпетентностью аналитика. $K_4[Fe(CN)_6]$.</p>
Правила округления:	<p>значащими цифрами называются все цифры данного числа, кроме нулей, стоящих слева, а также нулей, стоящих справа, если они заменяют собой неизвестные нам цифры или появляются в результате округления числа.</p>

	Например, в числе 0,0072 две значащие цифры (7 и 2), так как все остальные нули являются незначащими и показывают только, к каким разрядам относятся значащие цифры.
Метрологические характеристики:	<ul style="list-style-type: none"> • нижняя граница определяемых содержаний; • правильность; • сходимость; • воспроизводимость; • чувствительность; • предел обнаружения; • интервал определяемых содержаний.
Аналитические характеристики:	<ul style="list-style-type: none"> • селективность; • экспрессность.
Правильность	- соответствие полученного результата истинному его значению. Оценивается с помощью стандартных образцов, проведением анализа другим независимым методом, методом добавок и др.
Воспроизводимость	- это отклонение результатов отдельных определений (результаты получены разными методами, в разных лабораториях, в разное время и т.п.) от среднего арифметического.
Чувствительность	часто распространяют на различные характеристики, применяемые для количественной оценки возможности нахождения минимального содержания компонента тем или иным методом. В соответствии с номенклатурными правилами ИЮПАК чувствительность характеризуется коэффициентом чувствительности.

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

1. Гравиметрический метод анализ
2. Основные операции гравиметрического метода и условия их выполнения.

1. Гравиметрический анализ	заключается в выделении вещества в чистом виде и его взвешивании. Выделение проводят осаднением или выделяют в виде летучего соединения (метод отгонки).
Сущность метода гравиметрии:	аналитическим сигналом в гравиметрии является масса. Массу находят, сравнивая с другой, известной, массой при помощи весов.
История открытия:	До 1980 г. этот метод называли – <u>весовой</u> . Массу вещества определяют с помощью весов. Первый аналитический прибор – <u>весы</u> – известен с глубокой древности. Анализу подвергали руды, сплавы, драгоценные металлы. У римского историка Плиния описана методика анализа

	<p>золота, а еще раньше об оценке содержания золота писал император Вавилона. В древности умели определить концентрацию по удельному весу; само понятие «удельный вес» известно со времен Архимеда.</p> <p>Гравиметрический (весовой) анализ был описан в 1846 г. К. Р. Фрезениусом. Метод основывался на количественном выделении нужного вещества в осадок, высушивании, прокаливании, взвешивании. Позднее (1883 г.) были предложены беззольные фильтры, фильтрующие тигли, органические осадители.</p> <p>Гравиметрическим был и элементный анализ органических веществ. Основную классическую схему анализа на углерод и водород разработал немецкий химик Ю. Либих в первой половине XIX века. Француз Ж. Б. Дюма предложил (1831 г.) метод определения азота, но сейчас большее значение имеет метод И. Кьельдаль (1983 г.). Австрийский ученый Ф. Прегль разработал способы микроанализа и в 1923 г. был удостоен Нобелевской премии. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Долманова И.Ф., преподаватели МГУ им. Ломоносова описали гравиметрический метод анализа в 2001 г.</p>
<p>Недостатки гравиметрического метода:</p>	<ul style="list-style-type: none"> • длительность определения; • неселективность – реагенты-осадители бывают за небольшим исключением специфичными.
<p>Применение гравиметрического метода:</p>	<p>1) для определения неорганических веществ (количественно можно определить неорганические катионы, анионы, нейтральные соединения типа I_2, H_2O, CO_2, SO_2). В агрономии определяют содержание фосфора в фосфорных удобрениях, почвах (при этом PO_4^{3-} осаждают в виде соли NH_4MgPO_4, которая после прокаливании превращается в пирофосфат магния $Mg_2P_2O_7$). Методом отгонки определяют кристаллизационную воду в солях, гигроскопическую воду в почве, удобрениях, растительном материале. Методом отгонки – определенный компонент выделяют в виде летучего соединения действием температуры и кислотой. Определяют содержание сухого вещества в плодах, овощах, клетчатки, «сырой» золы в растительном материале.</p> <p>2) Для определения органических веществ имеет ограниченное применение (например, салициловую кислоту определяют по реакции с йодом: желтый осадок отфильтровывают, высушивают, взвешивают).</p> <p>Способы отбора средней пробы зависят от особенностей анализируемого материала и от цели определения. В про-</p>

	изводстве необходимо определить средний химический состав большой партии неоднородного материала (ядохимиката, удобрения, почвы).
2. В ходе гравиметрического метода различают следующие операции:	<ul style="list-style-type: none"> ➤ отбор средней пробы вещества и подготовка ее к анализу; ➤ взятие навески; ➤ растворение; ➤ осаждение определяемого элемента (с пробой на полноту осаждения); ➤ фильтрование; ➤ промывание осадка (с пробой на полноту промывания); ➤ высушивание и прокаливание осадка; ➤ взвешивание; ➤ вычисление результатов анализа.
Отбор средней пробы	различных материалов предусмотрена государственными стандартами или техническими условиями. Выполнение этой операции подчиняется единому принципу: средняя проба должна быть составлена из большего числа мелких порций, взятых в разных местах анализируемого материала, поэтому состав отобранной пробы приближается к среднему химическому составу большого количества исследуемого материала. Подготовка пробы состоит в измельчении, перемешивании и сокращении до небольшой массы - квартованием (которую повторяют многократно), а затем берут навеску для анализа.
Взятие точной навески	<p>Анализ начинается со взятия точной навески анализируемого вещества. Величина навески определяется примерным содержанием определенного компонента в пробе, она зависит от характера осаждаемой формы. Осадок должен выделяться в таких количествах, чтобы его можно было легко отфильтровать и промыть.</p> <p>Аналитической практикой установлено, что наиболее удобны в работе кристаллические осадки массой около 0,5 г и объемистые аморфные осадки с массой 0,1-0,3 г.</p> <p>Навеска одного и того же анализируемого вещества может быть различной в зависимости от выбранного метода анализа.</p> <p>Существует два основных метода взятия точной навески: взвешивают на аналитических весах (с точностью до 0,0001 г), на технических весах (с точностью до 0,01 г)</p> <p>Техника взятия навески различная.</p>
Переведение навески в раствор	Важное условие этой операции – выбор растворителя для полного растворения анализируемого вещества (чаще всего используют воду, кислоты: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , реже: растворы гидроксидов щелочных металлов)

	<p>Растворение проводят в химических стаканах вместимостью 20-250 мл. Растворитель добавляют постепенно, небольшими порциями, приливая его по внутренней стенке стакана.</p> <p>Для ускорения растворения следует нагревать содержимое стакана. Нагревание должно быть постепенным, равномерным, для этого используют водяную или песочную баню. После окончания растворения вещества необходимо ополоснуть водой из промывалки стенки стакана, смывая промывные воды в тот же стакан.</p>
<p>Осаждение определяемого элемента (с пробой на полноту осаждения)</p>	<p>При выполнении этой операции необходимо выполнять условия:</p> <p>Осадитель выбирают, исходя из ряда требований, предъявленных к осадку:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Осадок (или осаждаемая форма) должен обладать меньшей растворимостью в воде. Например, ион Ba^{2+} образует несколько малорастворимых солей, а произведение растворимости выше у $BaSO_4 - 1,1 \times 10^{-10}$ следовательно ион Ba^{2+} следует осаждать в виде $BaSO_4$. 2. Легко отфильтровываться и хорошо отмываться от примесей. 3. При прокаливании осадок должен превращаться в весовую форму, которая должна соответствовать определенной химической формуле. (Например, $Fe(OH)_3$ при прокаливании переходит в Fe_2O_3 – весовая форма, его взвешивают в конце анализа). 4. Не должна изменять свою массу на воздухе из-за поглощения паров воды и CO_2 или частичного разложения. 5. Должен обладать селективностью по отношению к определяемому иону. <p>Рассчитать объем осадителя:</p> <p>Объем осадителя – растворителя рассчитывают с учетом его небольшого избытка ($\approx 10\%$), исходя из взятой навески образца и примерного содержания в нем определяемого компонента.</p> <p>Для практически полного осаждения иона достаточно полуторного избытка осадителя.</p> <p>Соблюдение условия осаждения. Условия осаждения кристаллических веществ:</p> <p>Если осадок получится мелкозернистым, он будет частично проходить через поры фильтра, забивать поры фильтра и замедлять процесс фильтрования.</p> <p>Поэтому необходимо получить крупные кристаллы.</p> <p>При осаждении в растворе протекают два взаимосвязанных процесса: возникновение мельчайших зародышевых</p>

	кристаллов и их рост. Поэтому необходимо уменьшить число центров кристаллизации и усилить рост кристаллов. Для этого необходимо, чтобы раствор был менее пересыщенным, по отношению к осажденному соединению.
Условия осаждения кристаллических веществ:	1. Осаждение ведут из достаточно разбавленного раствора разбавленным раствором осадителя.
	2. Раствор осадителя прибавляют медленно, по каплям, при постоянном перемешивании палочкой.
	3. Осаждение ведут из подогретого исследуемого раствора горячим раствором осадителя
Достижимый эффект:	Выпадение осадка замедляется, это способствует образованию крупных кристаллов.
	Капли раствора осадителя разбавляют большим объемом анализируемого раствора, вследствие чего предотвращаются местные пересыщения.
	При повышении температуры выпадение осадка замедляется, что способствует образованию крупных кристаллов.
Даже при соблюдении этих условий, необходимо осадок оставить на несколько часов для созревания (укрупнения кристаллов). При этом мелкие кристаллы растворяются, и за их счет растут крупные. Быстрому созреванию осадка способствует повышение температуры, ускоряющее движение ионов в растворе (поэтому стакан с осадком оставляют в теплом месте).	
Условия осаждения аморфных осадков:	1. Осаждение ведут в присутствии электролита-коагулянта. Осаждение ведут из нагретого анализируемого раствора нагретым раствором осадителя
	2. Осаждение ведут из достаточного концентрированного исследуемого раствора концентрированным раствором осадителя
Достижимый эффект:	Предотвращается пептизация
	Из-за небольшого объема раствора получается объемистый осадок; уменьшается адсорбция осадком примесей из раствора.
Пробу на полноту осаждения	проводят, когда раствор над осадком станет прозрачным. По 2-3 капли прибавляют раствор осадителя. Если в месте смешения двух растворов появится муть, то полнота осаждения не достигнута (тогда добавляют в раствор несколько миллилитров осадителя и перемешивают).
Фильтрование и промывание осадка	Фильтрованием отделяют полученный осадок от раствора, содержащего посторонние примеси. Отделить осадок от раствора можно с помощью специальных фильтрующих тиглей или фильтровальной бумагой. Фильтрующие тигли бывают двух типов: фарфоровые (выдерживают прокалывание до 500 ⁰ С) и стеклянные (можно высушивать при температуре 150 ⁰ С).

Чаще всего применяют бумажные фильтры – беззольные (т. е. масса золы, образующейся при сжигании одного беззольного фильтра мала и ей пренебрегают). Беззольные фильтры выпускают разной степени пористости, которую обозначают специальной лентой:

Черная (или красная) лента – наименее плотные, т.е. быстрофильтрующие, крупно пористые фильтры (на них отфильтровывают крупно кристаллические и аморфные осадки).

Белая лента – фильтры средней плотности (для отделения большинства кристаллических осадков).

Синяя лента – фильтры мелкопористые, наиболее плотные и медленно фильтрующие (на них отфильтровывают мелкокристаллические осадки).

При промывании осадка необходимо исключить потери осажденного вещества. Поэтому выбор промывной жидкости определяется свойствами промываемого осадка.

Фильтрация и промывание осадка

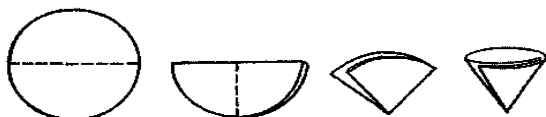


Рис. 1 Складывание беззольного фильтра

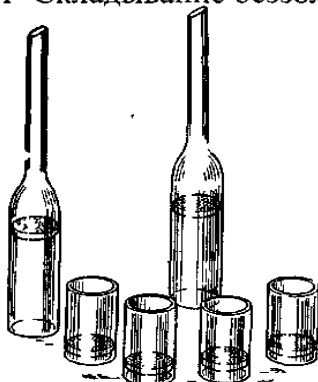


Рис. 2 Стеклофильтрующие тигли и воронки

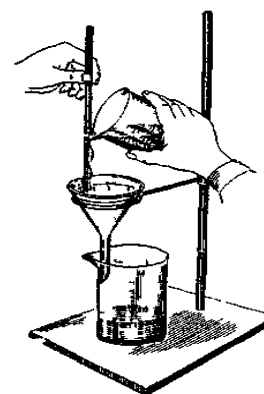


Рис. 3 Фильтрация

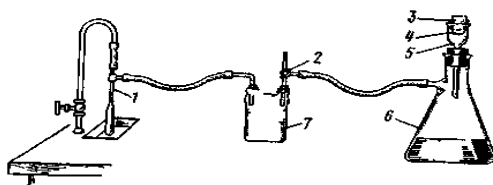


Рис. 4 Фильтрация через стеклянный фильтрующий тигель

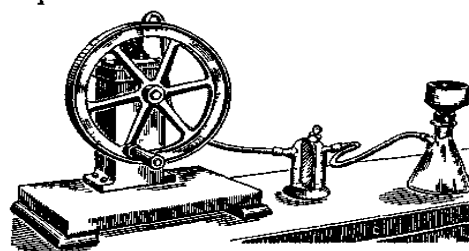


Рис. 5 Фильтрация через фарфоровую воронку

Промывание осадка проводят:

1. Разбавленным раствором осадителя (т. е. в промывную жидкость вводят осаждающий ион, например, оксалат кальция – осадок промывают оксалатом аммония).
2. Раствором электролита – коагулятора, который препятствует пептизации (образованию коллоидных растворов).

	<p>3. Дистиллированной водой (если осадок не растворяется в воде, не гидролизует, не пептизируется. Используют горячую воду, т. к. нагревание ускоряет десорбцию примесей).</p> <p>4. Промывание проводят декантацией – т. е. приливают в стакан с осадком 15-20 мл промывной жидкости, перемешивают, дают осадку осесть и сливают просветленную жидкость по палочке на фильтр. Эту операцию повторяют 2-3 раза.</p> <p>5. Осадок количественно переносят на фильтр. Для этого наливают в стакан небольшую порцию промывной жидкости, взмучивают осадок и полученную суспензию осторожно сливают на фильтр по стеклянной палочке.</p> <p>6. Осадок на фильтре промывают 4-5 раз – это способствует быстрому удалению примесей.</p> <p>7. С помощью подходящего реагента проверяют полноту промывания осадка (например, выполняя пробу на полноту удаления Cl^- из осадка $BaSO_4$ берут 1-2 мл фильтрата, подкисляют $HNO_3 + AgNO_3$, если муть $AgCl_2$ не появится, то промывание прекращают).</p>
<p>Высушивание и прокаливание осадка</p>	<p>1. Высушивают осадок вместе с фильтром в сушильном шкафу при температуре не выше $105^{\circ}C$ 20-30 мин.</p> <p>2. Прокаливают осадки в фарфоровых тиглях в муфельной электрической печи 25-30 мин. при температуре $1500^{\circ}C$, и переносят в эксикатор на 20 мин. в весовой комнате, чтобы тигель принял температуру весов и взвешивание было правильным.</p> <p>3. Перед прокаливанием осадка необходимо узнать массу пустого тигля. Для этого тигель предварительно прокаливают до постоянной массы, т. е. до тех пор, пока масса его перестанет изменяться.</p>

Высушивание и прокаливание осадка

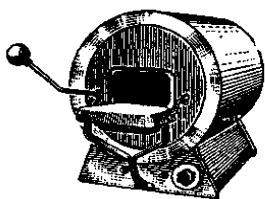


Рис.6 Муфельная печь типа МП-1

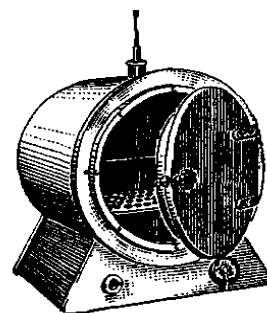


Рис. 7 Сушильный шкаф с электрическим подогревом

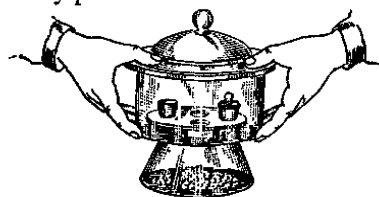


Рис. 8 Эксикатор с фарфоровым вкладышем и тиглями

Взвешивание осадка в тигле	проводят в весовой комнате на аналитических или технических весах.
Вычисление результатов анализа	<p>- в гравиметрическом анализе используют факторы пересчета (Φ).</p> $\Phi = \frac{Ar(Mr) - \text{определяемого вещества}}{Mr - \text{вещества, находящегося в осадке}}$ <p>Φ - это отношение относительной атомной массы (Ar) или относительной молекулярной массы (Mr) определяемого вещества к относительной молекулярной массе вещества, находящегося в осадке.</p> <p>Чтобы вычислить содержание элемента в сложном веществе используют формулу:</p> $\% = \frac{m \cdot \Phi}{G} 100\%$ <p>где m – масса полученного осадка Φ - фактор пересчета G – навеска исследуемого вещества.</p> <p>или $m(\text{элемента}) = m(\text{осадка})\Phi$</p>
Значение гравиметрии:	<ol style="list-style-type: none"> 1. Гравиметрический анализ основан на измерении массы веществ. 2. Сущность метода состоит в том, что навеска анализируемого вещества с точно известной массой (навеску) переводят в раствор, прибавляют к нему раствор осадителя и выделяют определяемый элемент в виде нерастворимого соединения, которое отделяют от раствора, высушивают, прокаливают и взвешивают. 3. Для определения массы элемента, необходимо массу осадка умножить на фактор пересчета: $m(\text{элемента}) = m(\text{осадка})\Phi$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БАРИЯ В АНАЛИЗИРУЕМОМ
РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ

Цель: Определить содержание бария в анализируемом растворе методом осаждения.

Задачи:

1. Ознакомление с методами гравиметрического анализа.
2. Приобретение навыков взвешивания на аналитических весах.
3. Приобретение навыков расчетов результатов в гравиметрическом анализе.

<i>№ п/п</i>	<i>Наименование операции</i>	<i>Выполнение операции</i>
1	Осаждение Ba^{2+}	<p>1.1. Приготовить р-р осадителя: в коническую колбу отмерить 5 мл 2Н. раствора H_2SO_4 и добавить дистиллированной воды до 30 мл.</p> <p>1.2. Нагреть на песчаной бане анализируемый раствор и раствор осадителя почти до кипения, но не кипятить!!!</p> <p>1.3. Прилить горячий раствор осадителя каплями по палочке при непрерывном перемешивании к анализируемому раствору.</p> <p>1.4. Дать отстояться осадку и проверить полноту осаждения: добавить по стенке стакана 1 каплю осадителя.</p> <p>1.5. Поставить стакан с осадком на песчаную баню (теплую) на 20 мин. для созревания осадка. Затем снять стакан и медленно охладить.</p>
2	Промывание и фильтрование осадка	<p>2.1. Приготовить фильтровальную установку.</p> <p>2.2. Осторожно слить на фильтр, отстоявшийся прозрачный раствор над осадком (декантация).</p> <p>2.3. Нагреть приблизительно до 60^0 промывную жидкость, состав которой 5-10 мл 2Н. H_2SO_4 на 500 мл воды.</p> <p>2.4. Промыть осадок от хлорид-ионов 2-3 раза горячей промывной жидкостью порциями 15-20 мл методом декантации.</p> <p>Промывать осадок до отрицательной реакции на хлорид-ион.</p> <p>2.5. Количественно перенести осадок на фильтр: к промытому осадку добавить 5-10 мл дистиллированной воды, перемешать и взмученный осадок перенести на</p>

		фильтр по палочке, стенки стакана смыть водой и протереть палочкой с резиновым наконечником.
3	Высушивание осадка	Для того, чтобы фильтр легко отделился от воронки, подсушить воронку с осадком в сушильном шкафу при t^0 105-110°C 5-7 мин.
4	Прокаливание осадка	4.1. Взвесить пустой тигель на аналитических весах с точностью 0,0001г. 4.2. Поместить фильтр с осадком в тигель. 4.3. Прокалить тигель в муфельной печи при t^0 850°C до белого цвета (в течении 20-30 мин) до постоянной массы. 4.4. Охладить тигель в эксикаторе (5-10 мин.) до 25°C.
5	Взвешивание	Взвесить тигель с осадком на аналитических весах.

Расчет

1. Определяем массу прокаленного осадка $BaSO_4$ (гравиметрическая форма осадка):

$$m_3(BaSO_4) = m_2 (\text{тигель} + BaSO_4) - m_1(\text{пустой тигель}) = \dots\dots\dots(\text{г}).$$

2. Определяем молярную массу $BaSO_4$:

$$M (BaSO_4) = \quad \quad \quad \text{г/моль}$$

3. Определяем массу Ba^{2+} , содержащегося в гравиметрической форме осадка $BaSO_4$, т.е. в $m_3 (BaSO_4)$:

из молярной массы $BaSO_4$ имеем:

$$\begin{array}{ll} BaSO_4 & - \quad M \quad Ba^{2+} \\ m_3(BaSO_4) & - \quad x \text{ г } Ba^{2+} \end{array}$$

$$x =$$

Столько же Ba^{2+} содержится в исследуемом растворе.

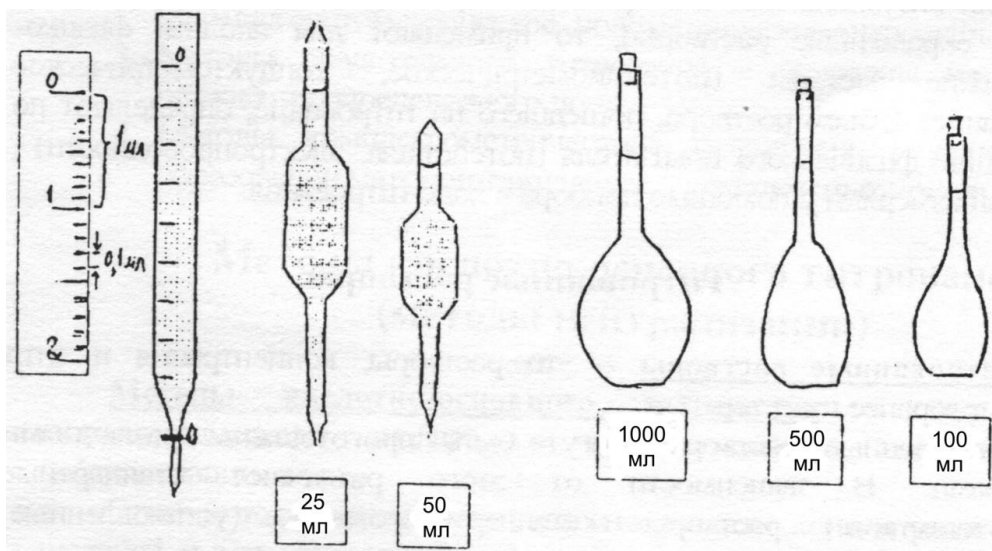
$$\text{Ответ задачи: } m(Ba^{2+}) = \dots\dots\dots(\text{г})$$

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

1. Титриметрический анализ: сущность, классификация методов, измерительная посуда. Способы выражения состава растворов в титриметрическом анализе.
2. Основные понятия титриметрии.
3. Кислотно-основное титрование. Сущность метода. Первичные стандарты для растворов кислот и щелочей. Стандартизация растворов кислот и щелочей. Точка эквивалентности.
4. Роль и выбор индикаторов в методе кислотно-основного титрования.
5. Сущность метода осадительного титрования. Классификация методов осадительного титрования.
6. Способы установления точки эквивалентности в методе осадительного титрования. Методы Мора, Фольгарда, Фаянса. Индикаторы, применяемые в этих методах.
7. Аргентометрическое титрование.

1. Титриметрические методы	- это методы количественного анализа, которые основаны на точном измерении объема раствора реактива, затраченного на реакцию с раствором определяемого вещества.
Достоинства титриметрического анализа:	1) быстрота определения; 2) простота оборудования; 3) возможность автоматизации; 4) точность - относительная погрешностью 0,1-0,01%.
Применение титриметрического анализа:	Титриметрические методы анализа служат для определения основных (с массовой долей 100-10%) компонентов и примесей (0,1-1%). Титрование широко применяется в анализе органических и неорганических соединений, а также в водных и неводных средах.
Сущность титриметрического анализа:	1. Нормальная концентрация и титр одного раствора заранее точно известны. Этот раствор называется титрованным раствором. 2. Объем другого раствора, пошедшего на реакцию, определяют путем титрования. 3. Нормальная концентрация исследуемого раствора рассчитывается на основании закона эквивалентов и понятия нормальной концентрации раствора. $N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2, \quad (1)$ где: N_1 ; N_2 - нормальные концентрации растворов, V_1 ; V_2 - объемы растворов, пошедших на реакцию.

	$N_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{V_2} \quad (2)$ <p>N_1 и V_1 - заранее известны; V_2 – определяется путем титрования. Из уравнения (1) следует, что два раствора одинаковой нормальной концентрации будут взаимодействовать в одинаковых объемах.</p> <p>4. Титр исследуемого раствора рассчитывается по формуле:</p> $T = \frac{N \cdot M_э}{1000},$ <p>где: T – титра раствора, г/мл; N – нормальная концентрация раствора, моль/л; $M_э$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль.</p>
Нормальная концентрация	раствора (C_H или C_N) показывает число молей эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора. В настоящее время нормальная концентрация называется молярной концентрацией эквивалента вещества.
Формула расчета C_H	$C_H = \frac{m(p - pa)}{M_э(p.в - ва) * V_{p - pa}} \left(\frac{\text{моль - экв}}{\text{л}} \right)$
Титр раствора	- это масса растворенного вещества в граммах, содержащаяся в 1 миллилитре раствора.
Формула расчета T	$T = \frac{m(p.в - ва)}{V(p - pa)}; \quad T = \frac{N * M_э}{1000} \quad (\text{г/мл})$
Классификация методов титриметрического анализа:	<ol style="list-style-type: none"> 1. Методы кислотно-основного титрования – основаны на реакции нейтрализации. (метод нейтрализации) 2. Методы окислительно-восстановительного титрования (редокс-методы) – основаны на окислительно-восстановительных реакциях (перманганатометрическое, иодометрическое титрование и др.) 3. Методы осадительного титрования – основаны на реакциях осаждения определяемого иона (аргентометрия и др.) 4. Методы комплексометрического титрования – основаны на образовании малоионизирующих комплексных ионов.
Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрии:	<ul style="list-style-type: none"> ➤ реакция должна протекать количественно; ➤ скорость реакции должна быть высокой; ➤ должны отсутствовать побочные реакции; ➤ должна фиксироваться точка эквивалентности.
Измерительная посуда	В титриметрическом анализе для точного измерения объемов жидкости наиболее употребительны бюретки, пипетки и мерные колбы.



Бюретки	Пипетки	Мерные колбы
2. Прибор для титрования	представляет собой штатив, в котором укрепляют бюретку, под бюреткой помещают коническую колбу, под колбой лист белой бумаги.	
Титрование	<p>- это процесс постепенного приливания титрованного раствора к исследуемому раствору до достижения точки эквивалентности.</p> <p>Сначала раствор из бюретки приливают тонкой струей, непрерывно перемешивая титруемый раствор вращением колбы. По мере титрования раствор приливают все медленнее и к концу титрования его добавляют уже по каплям. Титрование прекращают в момент окончания реакции и этот момент называют точкой эквивалентности или концом титрования.</p> <p>В химических методах титриметрического анализа конец титрования определяют визуально, по внешнему изменению, которое должно происходить в точке эквивалентности (изменение окраски, появление осадка). Например, в кислотно-основном титровании для определения конца титрования используется индикатор, который меняет окраску в точке эквивалентности.</p>	
Виды индикаторов, используемых в титриметрии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Кислотно-основные. Индикаторы, обладающие свойством присоединять протоны, называют основными индикаторами, а индикаторы, обладающие свойством отдавать протоны, — кислотными. Примером одноцветного кислотно-основного индикатора является фенолфталеин, двухцветного — метиловый оранжевый. 2. Комплексообразующие: хромоген черный $C_{20}H_{13}O_7N_3S$, мурексид $C_8H_6N_6O_6$. 3. Окислительно-восстановительные — индикаторы, у 	

	<p>которых перемена окраски не зависит от специфических свойств окислителя или восстановителя, реагирующих между собой при титровании, а связана с достижением титруемым раствором определенного окислительно-восстановительного потенциала. Примеры: дифениламин, ферроин.</p> <p>4. Осадительные:</p> <p>4.1. Аргентометрические индикаторы (K_2CrO_4).</p> <p>4.2. Тиоцианатометрические индикаторы (насыщенный раствор $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$).</p> <p>4.3. Роданометрические (ионы Fe^{3+}).</p> <p>4.4. Меркурометрические (раствор роданида железа $FeSCN$, раствор органического реактива дифенилкарбазона).</p> <p>5. Адсорбционные индикаторы. Возникновение окраски связано с адсорбцией ионов этих индикаторов частицами осадка. Пример: краситель эозин.</p> <p>Если визуально конец титрования определить нельзя (мутные или сильно окрашенные растворы), то применяют для анализа физико-химические методы (потенциометрическое, кондуктометрическое титрование). В этом случае объем раствора, пошедшего на титрование, определяют по изменению физического показателя (потенциала электропроводности), который измеряют с помощью прибора в ходе реакции.</p>
Способы титрования	
<p>1. Способ прямого титрования</p>	<p>заключается в непосредственном титровании определяемого вещества (A) рабочим раствором (B): $A + B = C + D$. Например, раствор кислоты HCl с известной концентрацией по каплям приливают к щелочи с неизвестной концентрацией.</p>
<p>2. Способ обратного титрования.</p>	<p>Реактив B прибавляют к исследуемому раствору A в точно измеренном избыточном количестве, а затем оттитровывают этот избыток каким-либо другим реактивом E: $B + E = F + G$. Этот метод пригоден для определения легко изменяющихся на воздухе веществ. Например, для определения $CaCO_3$ навеску вещества обрабатывают избытком титрованного раствора соляной кислоты. Оставшуюся после реакции HCl титруют раствором щелочи и тем самым определяют ее количество, не вошедшее в реакцию с $CaCO_3$. Зная взятое количество соляной кислоты, рассчитывают содержание $CaCO_3$.</p>
<p>3. Способ титрования заместителя</p>	<p>основан на реакции замещения: $A + BC = AB + C$. Затем C титруют любым другим рабочим раствором. Например, при определении Cr^{2+}, который легко</p>

	<p>окисляется кислородом воздуха и который при непосредственном титровании окислителем определить трудно, поступают следующим образом: к определенному объему соли хрома (II) прибавляют избыток титрованного раствора соли железа (III). В результате реакции образуется эквивалентное содержанию Cr^{2+} количество Fe^{2+}, титрование которого окислителями не встречает затруднений.</p>
Титрованные растворы	<p>- это растворы, концентрация и титр которых заранее известен.</p> <p>Титрованные растворы могут быть приготовлены различными способами. В зависимости от этого различают стандартные (приготовленные) растворы и стандартизированные (установленные) растворы.</p>
Стандартные (приготовленные) растворы	<p>- это те, которые готовят из точной навески вещества, чаще всего для этого используют фиксаналы.</p> <p>Концентрация приготовленного раствора точно соответствует расчетной концентрации по навеске. Таким образом готовят растворы тех веществ, которые практически не содержат примеси, и масса вещества не изменяется в процессе приготовления и хранения раствора.</p>
Стандартизированные (установленные) растворы	<p>- это те растворы, которые готовят по навеске, но нормальную концентрацию и титр рассчитывают и устанавливают по другому стандартному раствору.</p> <p>Таким образом готовят растворы тех веществ, которые: содержат примеси (например, соляная кислота); изменяют свою массу в результате поглощения вещества из воздуха (например, щелочи поглощают CO_2 из воздуха и переходят в карбонаты); изменяют свою массу в результате взаимодействия с примесями воды (например, перманганата калия).</p>
3. Методы кислотно-основного титрования (методы нейтрализации)	<p>- это методы титриметрического анализа, в основе которых лежит реакция нейтрализации.</p> <p>Метод кислотно-основного титрования основан на реакции: $H^+ + OH^- = H_2O$</p> <p>Этими методами определяют количество или концентрацию кислот, щелочей и легкогидролизуемых солей.</p>
Применение метода кислотно-основного титрования	<p>Метод кислотно-основного титрования нашел широкое применение для определения разнообразных веществ: сильных и слабых кислот и оснований, многих солей, оксидов.</p> <p>Проводят также определение азота, фосфора, бора. Возможности метода кислотно-основного титрования были значительно расширены использованием неводных сред.</p> <p>На кислотно-основных реакциях основано оп-</p>

	<p>ределение многих органических функциональных групп (например, алкилиминной, аминной, ацильной, гидразинной, карбоксильной, сульфоксидной, эпоксидной и др.).</p> <p>Сульфамидную группу SO_2NH_2 определяют титрованием хлорной кислотой в неводных средах, а определение ацильных групп проводят в водной среде.</p>
Выбор титранта для кислотно-основного титрования	<p>Предпочтительно использовать либо сильные кислоты, либо сильные основания.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Титрование сильной кислотой сильного основания. $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$. 2. Титрование сильным основанием сильной кислоты. $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$. 3. Титрование сильным основанием слабой кислоты. $\text{HAn} + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{An}^-$ 4. Титрование сильной кислотой слабого основания. $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{KtOH} = \text{Kt}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$. <p>Титрование слабым электролитом слабого электролита в анализе не находит применения, так как кривая титрования в данном случае не имеет скачка.</p>
4. Точка эквивалентности (конец титрования)	определяется с помощью индикаторов.
Индикаторы	- это слабые органические кислоты или основания, у которых недиссоциированные молекулы и образуемые ими ионы имеют различную окраску.
<p>Основное свойство индикаторов – изменять окраску в зависимости от pH среды. Например, фенолфталеин является кислотным индикатором. Его молекула состоит из H^+ и аниона индикатора Jnd^-. Уравнение диссоциации будет иметь вид:</p> $\underset{\text{Бесцветный}}{\text{HJnd}} \leftrightarrow \text{H}^+ + \underset{\text{Малиновый}}{\text{Jnd}^-}$ <p>Если к раствору, содержащему фенолфталеин, прибавить щелочь, то введенные ионы OH^- станут связывать H^+ с образованием малодиссоциирующих молекул воды. При этом равновесие диссоциации индикатора сменится вправо и накопление ионов Jnd^- вызовет окрашивание раствора в малиновый цвет.</p> <p>Если к раствору, содержащему фенолфталеин, прибавить кислоту, то повышение концентрации H^+ будет смещать равновесие влево, в сторону увеличения концентрации бесцветных молекул HJnd, раствор обесцветится.</p>	
Область перехода индикатора	<p>– это интервал значений pH, в пределах которого индикатор изменяет окраску.</p> <p>При кислотно-основном титровании подбирают тот индикатор, в котором область перехода включает значение pH, до которого титруют раствор.</p>
Показатель титрования (pT)	- это значение pH, до которого титруют раствор с данным индикатором.

<i>Индикатор</i>	<i>Область перехода, рН</i>	<i>Показатель титрования, рТ</i>
Метиловый оранжевый	3,1 – 4,4	4,0
Лакмус	5,0 – 8,0	7,0
Фенолфталеин	8,0 – 10,0	9,0
Требования к индикаторам кислотно-основного титрования:	1) резкое отличие в окраске двух форм индикатора в небольшом интервале рН, при добавлении малого количества гидроксид-ионов или протонов; 2) изменение окраски должно быть обратимо.	
Состав наиболее употребительных индикаторов:	1) метиловый фиолетовый — 0,05%-й раствор в воде; 2) метиловый оранжевый — 0,1%-й раствор в воде; 3) метиловый красный — 0,02 г в 60 мл этанола + 40 мл воды; 4) фенолфталеин — 1%-й раствор в этаноле; 5) тимолфталеин — 0,1%-й раствор в этаноле.	
5. Сущность метода осадительного титрования.	Методы осаждения основаны на использовании реакций, которые сопровождаются образованием осадков. По этому признаку они сходны с гравиметрическим анализом. Но в отличие от гравиметрических методов образовавшиеся осадки, как правило, не подвергаются исследованию. Их не фильтруют, не промывают, не взвешивают. Количество определяемого вещества находят так же, как и в других титриметрических методах. Для титриметрических определений используют только незначительное число реакций осаждения. Прежде всего это реакция между ионами Ag^+ и Cl^- , Br^- , I^- и $(SCN)^-$ ионами, реакции между ионами $[Hg_2]^{2+}$ и Cl^- , Br^- и I^- ионами, а также между ионами Zn^{2+} и $K_4[Fe(CN)_6]$.	
Недостатки реакций осаждения:	1. обратимость процесса осаждения; 2. незначительная скорость многих реакций осаждения; 3. побочные явления при образовании осадка (соосаждение, коллоидообразование, адсорбция); 4. трудности в определении точки эквивалентности.	
Классификация методов осадительного титрования:	<ul style="list-style-type: none"> • аргентометрия; • меркурометрия; • тиоцианатометрия. 	
Аргентометрия	основана на реакции образования малорастворимых солей серебра с галогенидами. В качестве титранта используют нитрат серебра: $AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3.$	
Меркурометрия	основана на образовании малорастворимых солей ртути (I) Hg_2Cl_2 , Hg_2I_2 и т.д. В качестве титранта исполь-	

	<p>зуют нитрат ртути (I):</p> $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaCl} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{NaNO}_3.$
Тиоцианатометрия	<p>основана на образовании малорастворимой соли серебра AgNCS. В качестве титранта используют тиоцианат калия или аммония (KNCS или NH_4NCS):</p> $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{NCS} = \text{AgNCS}^- + \text{NH}_4\text{NO}_3.$
6. Точка эквивалентности	<p>совпадает в этих методах с моментом прекращения дальнейшего образования осадка. Этот момент может быть установлен без применения индикаторов, но для этого необходим значительный навык. В большинстве случаев точку эквивалентности определяют с помощью индикаторов или же физико-химических методов (кондуктометрии, амперометрии).</p>
Способы установления точки эквивалентности	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Безиндикаторное титрование ➤ Способ Мора ➤ Способ Фольгарда (тиоцианатометрия) ➤ Способ Фаянса
Безиндикаторное титрование	<p>основано на реакции между ионами Ag^+ и галогенид-ионами. Стандартный раствор AgNO_3 приливают до того момента, когда заканчивается образование новых количеств осадка. Способ имел значение до разработки индикаторных методов.</p>
Способ Мора	<p>основан на использовании в качестве индикатора хромата калия K_2CrO_4. Способ применим для определения хлоридов и бромидов аргентометрическим методом в нейтральной или слабощелочной среде (pH 6,5-10), так как Ag_2CrO_4 растворим в кислотах. Хромат-ионы образуют с ионами Ag^+ кирпично-красный осадок Ag_2CrO_4, более растворимый, чем осадок AgCl. Поэтому после выпадения белого осадка AgCl в момент эквивалентности избыточная капля титранта AgNO_3 образует с CrO_4^{2-} ионами осадок Ag_2CrO_4, который и окрашивает содержимое колбы в кирпично-красный цвет.</p>
Способ Фольгарда (тиоцианатометрия)	<p>основан на использовании в качестве индикатора железо-аммонийных квасцов. Способ дает возможность определять хлориды, бромиды и иодиды в кислой среде. К анализируемому раствору прибавляют избыток стандартного раствора AgNO_3 и оттитровывают его раствором тиоцианата, в присутствии железо-аммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, образующих с NCS^--ионами растворимый в воде интенсивно-красный тиоцианат железа:</p>

	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{NCS}^- = \text{Fe}(\text{NCS})_3.$ <p>Тиоцианатометрическое определение бромидов протекает по уравнениям: $\text{KBr} + \text{AgNO}_3 = \text{AgBr} + \text{KNO}_3 + \text{избыток AgNO}_3$;</p> $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{MCЗ} = \text{AgNCS} + \text{NH}_4\text{NO}_3.$ <p>Как только малорастворимая соль AgNCS ($\text{IP} = 10^{12}$) выпадает в осадок, т.е. прибавленный избыток AgNO_3 будет оттитрован, избыточная капля раствора NH_4NCS вызовет интенсивно красное окрашивание, характерное для тиоцианата железа.</p>
Способ Фаянса	<p>основан на использовании адсорбционных индикаторов, которые адсорбируются осадками, изменяя при этом свою окраску.</p> <p>Адсорбционные индикаторы, например, флуоресцеин и эозин, являются органическими соединениями. Изменение окраски происходит не в растворе, а на поверхности осадка. Эозин является слабой органической кислотой. Ее обозначают условно через НЭ. Анионы эозина Э⁻ сообщают розовую окраску титруемому раствору, например, NaBr. Образующиеся при титровании частицы осадка AgBr адсорбируют находящиеся в растворе в избытке одноименные бромид-ионы Br^-. Образуются отрицательно заряженные частицы, которые препятствуют адсорбции ими анионов красителя Э⁻. В точке эквивалентности заряд частиц меняется на обратный, так как происходит адсорбция частицами осадка избыточных ионов Ag^+. Положительно заряженные частицы осадка AgBr начинают адсорбировать анионы эозина Э⁻.</p> <p>В результате этого поверхность осадка сразу окрашивается в красно-фиолетовый цвет, и титрование считается законченным.</p>
7. Аргентометрическое титрование.	<p>основано на реакции осаждения Cl^-, Br^- и I^- ионов катионами серебра с образованием галогенидов. При взаимодействии стандартного раствора AgNO_3 с Cl^- и Br^--ионами образуются малорастворимые осадки по уравнениям реакций:</p> $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}$ <p>При определении содержания серебра в стандартном растворе AgNO_3 пользуются стандартным раствором хлорида натрия или калия. Титрование проводят непосредственно раствором AgNO_3 или же вводят избыток AgNO_3, а последний оттитровывают раствором NaCl или тиоцианатом. Наиболее распространенным методом определения хлорида является метод Мора. В ка-</p>

	<p>честве индикатора используют раствор хромата калия, который с нитратом серебра образует малорастворимый осадок хромата серебра по уравнению</p> $2\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{KNO}_3.$ <p>При титровании раствором нитрата серебра в присутствии хромата калия красный осадок хромата серебра появляется лишь после добавления избытка Ag^+, когда все хлорид-ионы уже осаждены. При этом всегда к анализируемой жидкости приливают раствор нитрата серебра, а не наоборот.</p>
Ограничения использования метода аргентометрии:	<ul style="list-style-type: none"> используют только в нейтральных или слабощелочных растворах (pH 7-10), в кислых растворах осадок Ag_2CrO_4 растворяется, в сильнощелочных растворах нитрат серебра разлагается с образованием нерастворимого оксида серебра Ag_2O; метод не применим, если анализируемые растворы содержат ионы NH_4^+, в присутствии которых ионы Ag^+ образуют аммиачные комплексные ионы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; мешают также Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+} и другие ионы, образующие осадки с хроматом калия K_2CrO_4.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7
ОПРЕДЕЛЕНИЕ НОРМАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТИТРА
РАСТВОРА HCl ПО РАСТВОРУ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНОЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ МЕТОДОМ
КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

Цель: Приготовить и стандартизировать раствор хлороводородной кислоты; определить нормальную концентрации (C_n) и титра (Т) приготовленного раствора HCl по раствору тетрабората натрия, определить карбонатную жесткость воды.

Задачи:

1. Ознакомление с методом кислотно-основного титрования.
2. Освоение методики приготовления и стандартизации растворов кислот и основных приемов расчетов, используемых в процессе приготовления растворов кислот заданной концентрации.
3. Приобретение навыков расчетов результатов прямого титрования.
4. Выработка навыков приемов пересчета, используемых при разных способах выражения концентрации.

При выполнении данных анализов титриметрическим методом в качестве титрованного раствора используется стандартизированный раствор хлороводородной (соляной) кислоты.

Поэтому, эта учебно-исследовательская работа складывается из выполнения нескольких заданий: приготовление приблизительно 0,1Н. раствора хлороводородной кислоты, стандартизация этого раствора, определение щелочи в растворе, определение карбонатной жесткости воды.

Задание 1. Приготовление 250 мл приблизительно 0,1Н. раствора HCl из раствора HCl с плотностью 1,1 г/см³ (г/мл).

Пояснение. Чтобы приготовить заданный раствор, необходимо решить задачу по определению объема раствора HCl с плотностью 1,1 г/см³, требуемого для приготовления 250 мл 0,1Н. раствора HCl.

Решение.

1) Определяем массу (г) хлороводорода, содержащегося в 250 мл 0,1Н. раствора HCl:

а) Определяем молярную массу HCl:

$$M(\text{HCl}) = \quad \text{г/моль}$$

б) Определяем молярную массу эквивалента HCl:

$$M_{\text{э}}(\text{HCl}) = \frac{M(\text{HCl})}{\text{основность к-ты}} = \quad \text{г/моль}$$

в) Определяем массу HCl в растворе:

$$C_{\text{н}}(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{M_{\text{э}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

$$m(\text{HCl}) = C_{\text{н}} \cdot M_{\text{э}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{р-ра}} = \quad \text{г.}$$

2) Определяем массу раствора HCl с плотностью 1,1 г/см³, в котором содержится 0,91 г хлороводорода. По химическому справочнику определяем, какая массовая доля в % HCl (процентная концентрация) соответствует плотности раствора 1,1 г/см³. Это 20% раствор, т.е. ω% (р-ра) = 20%

Из формулы ω% определяем массу раствора: /

$$\omega\%(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl}) \cdot 100\%}{m(\text{р-ра})}$$

$$m(\text{р-ра}) = \frac{m(\text{HCl}) \cdot 100\%}{\omega(\text{HCl})} = \quad \text{г.}$$

3) Определяем объем (мл) 4,55 г раствора HCl с плотностью 1,1 г/см³ (20% р-р):

$$\rho = \frac{m}{V}$$

ρ - плотность раствора, г/см³;

m - масса раствора, г

V — объем раствора (см³), можно в мл.

Нельзя отождествлять 1 мл и 1см³, т.к. 1 мл равен 1,000028 см³. На практике этой разницей обычно пренебрегают и считают, что 1мл равен 1см³.

$$V = \frac{m}{\rho} = \quad \text{мл.}$$

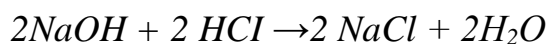
Приготовление раствора HCl: взять мерную колбу объемом 250 мл, цилиндром отмерить в колбу рассчитанный объем раствора HCl с плотностью 1,1 г/см³ и до метки содержимое колбы довести дистиллированной водой, колбу закрыть пробкой и раствор тщательно перемешать.

Задание 2. Определение нормальной концентрации (С_н) и титра (Т) приготовленного раствора HCl по 0,1 Н. раствору тетрабората натрия Na₂B₄O₇ (стандартизация раствора).

Химизм процесса титрования:



Щелочь NaOH титруется кислотой HCl:



В ходе титрования равновесие гидролиза Na₂B₄O₇ смещается вправо и все до полного гидролиза соли.

Из суммарного уравнения:



видно, что в результате реакции накапливается слабая ортоборная кислота. Следовательно, pH раствора в точке эквивалентности будет несколько меньше семи и для титрования следует взять индикатор метиловый оранжевый.

Ход анализа:

1. Готовим бюретки к работе: слить из бюреток воду, ополоснуть каждую бюретку соответствующим этикетке раствором (одну бюретку 0,1Н. раствором Na₂B₄O₇, другую приготовленным раствором HCl), с помощью воронки каждую бюретку наполнить соответствующим раствором выше нулевого деления, заполнить раствором оттянутую трубку (пипетку), вытеснив из нее пузырьки воздуха, после этого убрать воронку и выпустить лишний раствор, установив нижний мениск его на нулевом делении.

2. В коническую колбу из бюретки наливаем 10 мл 0,1Н. раствора

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и добавляем 1 каплю метилового оранжевого. Цвет индикатора будет желтый, т.к. среда щелочная.

3. В другой конической колбе готовим раствор «свидетеля». Для этого надо отмерить в колбу из бюретки 20 мл дистиллированной воды, прибавить 1 каплю метилового оранжевого и 1 - 2 капли приготовленного раствора HCl . Раствор приобретает розовое окрашивание. До такой окраски будем титровать раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

4. Коническую колбу с раствором $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ помещаем под бюретку с приготовленным раствором HCl и начинаем титрование. Титрование заканчиваем при переходе желтой окраски в бледно-розовую. По шкале бюретки определяем объем раствора HCl , который пошел на титрование, и записываем результаты анализа.

Титрование повторяем два раза. Для расчета берем среднее значение. Каждое новое титрование необходимо начинать с нулевого деления уровня раствора в бюретке.

Результаты анализа:

V - объем раствора HCl , пошедший на титрование, мл

$$V_{\text{HCl}} = \text{_____ мл (1)}$$

$$V_{\text{HCl}} = \text{_____ мл (2)}$$

$$V(\text{HCl})_{\text{среднее}} = \frac{V_1 + V_2}{2} = \text{_____ мл}$$

1. Определяем нормальную концентрацию приготовленного раствора HCl :

$$C_n(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C_n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7),$$

где

$$C_n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0.1 \text{ моль/л};$$

$$V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 10 \text{ мл};$$

$V(\text{HCl})$ - среднее значение

$$C_n(\text{HCl}) = \frac{C_n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{V(\text{HCl})} = \text{..... моль/л}$$

3. Определяем титр раствора HCl:

$$M_{\text{э}}(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль}$$

$$T_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{н}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{э}}(\text{HCl})}{1000} = \dots\dots\dots \text{г/моль}$$

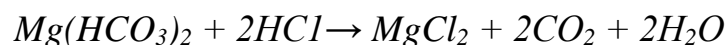
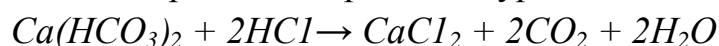
Задание 3. Определение карбонатной жесткости водопроводной воды.

Жесткость обусловлена присутствием в воде растворимых солей кальция и магния.

Карбонатная жесткость зависит от содержания в воде гидрокарбонатов кальция и магния, количественно ее выражают числом милли моль эквивалентов (ммоль-экв) данных солей, содержащихся в 1 литре воды.

Исходя из определения нормальной концентрации раствора, карбонатная жесткость (Ж) - это нормальная концентрация гидрокарбонатов кальция и магния в воде, умноженная на 1000. Ее можно определить титрованием воды раствором HCl.

Химизм процесса выражается уравнениями:



Ход анализа:

1. Уровень раствора HCl в бюретке доводим до нулевого деления.
2. В коническую колбу цилиндром отмеряем 100 мл водопроводной воды и прибавляем 2-3 капли метилового оранжевого.
3. Титруем воду раствором HCl из бюретки до перехода желтой окраски индикатора в бледно-розовую. Титрование повторить 2 - 3 раза. Объемы растворов HCl, пошедших на титрование записать в результаты анализа и для расчетов взять среднее значение.

Результаты:

$$V_{\text{HCl}} = \dots\dots\dots \text{мл (1)}$$

$$V_{\text{HCl}} = \dots\dots\dots \text{мл (2)}$$

$$V(\text{HCl})_{\text{среднее}} = \frac{V_1 + V_2}{2} = \dots\dots\dots \text{мл}$$

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

1. Сущность фотометрического анализа, закон Бугера-Ламберта-Бера, оптическая плотность растворов. Достоинства, недостатки, области применения фотоколориметрического анализа.
2. Условия проведения колориметрического анализа. Визуальные колориметрические методы.
3. Фотоэлектроколориметры, ФЭК -56М.

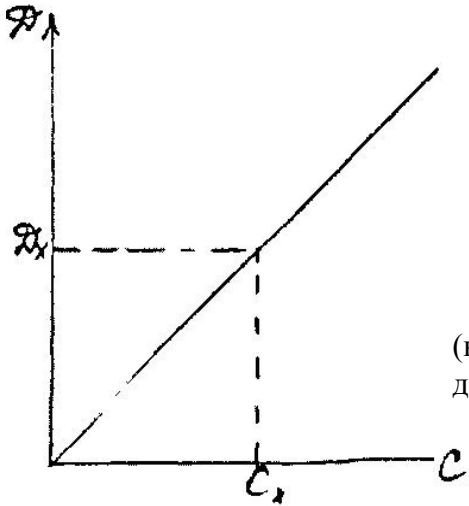
1. Фотоколориметрический анализ	- это метод физико-химического анализа, в котором определяемый ион с помощью реактива приводят в устойчивое окрашенное соединение, затем измеряют интенсивность светового потока, прошедшего через окрашенный раствор, оптическую плотность окрашенного раствора.
Колориметрия	- это метод анализа, основанный на измерении поглощения света окрашенными растворами в видимой части спектра.
Фотоколориметрия	- это метод анализа, основанный на поглощении световых потоков, анализ проводят с помощью фотоэлементов.
Сущность метода фотоколориметрии:	<p>между интенсивностью окраски и содержанием в этом растворе окрашенного вещества, содержащего анализируемый ион существует зависимость, называемая <u>законом Бугера-Ламберта-Бера</u>:</p> $I = I_0 * 10^{\epsilon c l}$ <p>где: J - интенсивность света, прошедшего через раствор; J₀ - интенсивность падающего на раствор света; ε - коэффициент поглощения света (постоянная величина, характерная для каждого окрашенного вещества и зависящая от его природы); C - концентрация окрашенного вещества в растворе; концентрация анализируемого иона; l - толщина светопоглощающего слоя, см.</p>
Физический смысл закона Бугера-Ламберта-Бера:	растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой концентрации его и толщине слоя раствора поглощают равное количество световой энергии.
Оптическая плотность раствора	<p>Если прологарифмировать уравнение закона Бугера-Ламберта-Бера и изменить знаки на обратные, то</p> $\lg \frac{J_0}{J} = \epsilon c l = D$ <p>Величина $\lg \frac{J_0}{J}$ является очень важной характеристикой окрашенного раствора. Ее называют оптической плотностью раствора и обозначают буквой D.</p>

	$D = \epsilon c l$ <p>Из этого уравнения следует, что оптическая плотность раствора прямопропорциональна концентрации окрашенного вещества, содержащего анализируемый ион, и толщине слоя раствора.</p> <p>Таким образом, чтобы определить концентрацию анализируемого иона (C), необходимо измерить оптическую плотность (D) окрашенного раствора.</p>
Метод колориметрии	<p>В колориметрии используют химические реагенты, которые образуют окрашенные соединения с определяемым веществом.</p> <p>Сравнивая полученную окраску стандартного раствора того же вещества, определяют содержание окрашенного вещества в исследуемом растворе.</p> <p>Интенсивность окраски можно измерять визуальным (очень субъективный метод) и фотоколориметрическими методами.</p> <p>Приборы, предназначенные для измерения интенсивности окраски визуальным методом, называют колориметрами.</p>
Достоинства колориметрии:	<ul style="list-style-type: none"> • быстрота; • простота.
Недостаток колориметрии:	<ul style="list-style-type: none"> • неточность.
Достоинства фотоколориметрии:	<ul style="list-style-type: none"> • высокая точность; • используются экспериментальные данные в точках; достаточно удаленных от точки эквивалентности, т.е. реакция не проходит до конца; • фотометрическое фиксирование конечной точки применимо ко всем типам реакций.
Недостаток фотоколориметрии:	<ul style="list-style-type: none"> • обязательное требование - выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера.
Области применения:	<ul style="list-style-type: none"> • в агрономических исследованиях; • в биохимии для определения содержания гемоглобина в крови; • в фармации для определения примесей в лекарственных препаратах; • для определения окраски жидкостей и pH среды.
2. Условия проведения колориметрического анализа:	<ol style="list-style-type: none"> 1. Испытуемый и стандартный растворы готовят совершенно одинаковым способом и в одинаковых сосудах; реактивы прибавляют в одинаковой последовательности. Температура сравниваемых растворов также должна быть одинакова. 2. Перед прибавлением реактива, вызывающего окраску, оба раствора должны быть бесцветны. При необходимости нежелательную окраску устраняют. 3. Если испытуемый раствор содержит какие-нибудь приме-

	<p>си, то и к стандартному раствору добавляют такое же количество этих примесей.</p> <p>4. Интенсивность измеряемой окраски не должна быть у растворов ни слишком малой, ни слишком большой.</p> <p>5. Необходимо, чтобы окраска растворов была достаточно устойчивой в течение всего времени, необходимого для колориметрирования. Обычно окраски сравнивают сейчас же после приготовления растворов.</p> <p>6. Растворы колориметрируют по возможности быстро. Длительное наблюдение утомляет глаза и снижает точность отсчета.</p> <p>7. Концентрации сравниваемых растворов должны быть небольшими (не более 1-2%) и не должны сильно отличаться друг от друга.</p> <p>Не всегда стандартными окрашенными образцами для колориметрирования служат растворы.</p> <p>Образцы могут быть изготовлены из цветной пластмассы или представлять собой стандартные стекла, на которые нанесены желатиновые пленки с красителями. В качестве стандартов используют цветные таблицы с образцами окрасок.</p>
<p>Визуальные колориметрические методы:</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. метод стандартных серий; 2. метод колориметрического титрования; 3. метод уравнивания; 4. метод разбавления.
<p>Метод стандартных серий (метод цветной шкалы)</p>	<p>Приготавливают ряд стандартных растворов какого-либо вещества с постепенно изменяющимися концентрациями в определенном объеме растворителя. Помещают определенный объем каждого стандартного и такой же объем анализируемого раствора в пробирку, добавляют равные объемы необходимых реактивов. Сравнивают интенсивность полученной окраски исследуемого и стандартных растворов. Если окраска анализируемого раствора по интенсивности совпадет с цветом стандартного раствора, содержащего 0,4 мг данного вещества, то содержание его в исследуемом растворе равно 0,4 мг. Если окраска исследуемого раствора соответствует промежуточной концентрации, например, между 0,4 и 0,5 мг, то концентрацию анализируемого раствора берут средней между соседними концентрациями стандартных растворов (приблизительно 0,45 мг). Рекомендуется для получения более точных результатов приготовить промежуточные серии стандартных растворов.</p> <p>Метод дает приближенные результаты, и во время работы необходимо часто возобновлять шкалу из-за неустойчивости окраски некоторых стандартных растворов. При выполнении анализа методом стандартных серий соблюдение основного закона колориметрии (закона Бугера-Ламберта-Бера) не</p>

	является обязательным из-за большой погрешности метода.
Метод колориметрического титрования (метод дублирования)	<p>Определенный объем анализируемого окрашенного раствора неизвестной концентрации сравнивают с таким же объемом воды, к которой добавляют из бюретки окрашенный стандартный раствор того же вещества определенной концентрации до уравнивания интенсивности окрасок. По совпадению интенсивности окрасок стандартного и исследуемого растворов определяют содержание вещества в растворе неизвестной концентрации.</p> <p>Концентрацию вещества в анализируемом растворе C_x (в г/мл) находят по формуле:</p> $C_x = \frac{TV}{V_1},$ <p>где T — титр стандартного раствора, г/мл; V — объем стандартного раствора, мл; V_1 — объем анализируемого раствора, взятого для колориметрирования, мл.</p> <p>Метод неприменим при реакциях, протекающих медленно, и при необходимости дополнительных обработок (кипячение, фильтрование и др.).</p>
Метод уравнивания	<p>Сравнение интенсивности окрасок анализируемого и стандартного растворов проводят в колориметрах. Метод основан на том, что, изменяя толщину слоя двух растворов с различной концентрацией одного и того же вещества, добиваются такого состояния, при котором интенсивность светового потока, прошедшего через оба раствора, будет одинакова — наступает оптическое равновесие. Оптическая плотность каждого раствора соответственно равна:</p> $A_1 = \varepsilon C_1 l_1 \text{ и } A_2 = \varepsilon C_2 l_2$ <p>где C_1 и l_1, — соответственно концентрация и толщина слоя анализируемого раствора; C_2 и l_2 — концентрация и толщина слоя стандартного раствора.</p> <p>Так как коэффициент поглощения ε у обоих растворов один и тот же, то равенство упростится:</p> $C_1 l_1 = C_2 l_2 \text{ и } C_1 = C_2 \frac{l_2}{l_1}$ <p>Следовательно, толщина слоев двух сравниваемых растворов при одинаковой окраске обратно пропорциональна отношению их концентраций.</p> <p>Метод уравнивания является наиболее точным методом колориметрирования.</p>
Метод разбавления	<p>Одинаковую интенсивность окраски анализируемого и стандартного растворов получают путем постепенного разбавления водой или соответствующим растворителем того раствора, который более окрашен.</p>

	<p>Разбавление проводят в одинаковых узких цилиндрах с делениями на миллилитры и десятые доли. Два одинаковых по размерам и формам цилиндра с анализируемым и стандартными растворами помещают рядом в специальный штатив с экраном из матового стекла. В более интенсивно окрашенный раствор вливают воду или растворитель до тех пор, пока окраска обоих растворов не станет одинаковой. После совпадения окрасок растворов измеряют объемы растворов в цилиндрах и рассчитывают содержание веществ в растворе неизвестной концентрации.</p>
<p>3. Фотоэлектродиметр (ФЭК)</p>	<p>- это прибор для измерения оптической плотности раствора.</p>
<p>Принцип работы фотоэлектродиметра (ФЭК):</p>	<p>световой поток проходит через кювету с окрашенным раствором. Прошедший через раствор световой поток попадает на фотоэлемент, в котором световая энергия превращается в электрическую. Сила электрического тока, возникающего при действии световой энергии на фотоэлемент, прямопропорциональна интенсивности освещения (закон А.П. Столетова), а, следовательно, и концентрации анализируемого иона.</p> <div data-bbox="646 1064 1316 1467" data-label="Diagram"> </div> <p><u>Оптическая схема фотоэлектродиметра ФЭК-56М:</u> 1 — источник света, 2 — светофильтр, 3 — призма, которая делит световой поток на два, 4, 4' — линзы, 5, 5' — зеркала, 6, 6' — кюветы, 7, 8 — диафрагмы, 9, 9' — сурьмяно-цезиевые фотоэлементы, 10 — индикатор (миллиамперметр)</p> <p>Фотоэлектродиметры позволяют оценить окраску более объективно, чем это можно сделать на глаз. В фотоколориметре интенсивность окраски определяют с помощью фотоэлемента, т.е. слоя полупроводника (селен, сульфид серебра и др.), нанесенного на металлическую пластинку. Фотоэлемент преобразует световую энергию в электрическую. Световой поток, попадая на фотоэлемент, возбуждает в нем электрический ток. Возникающий в фотоэлементе ток реги-</p>

	стрируется включенным в цепь чувствительным гальванометром, отклонение стрелки которого пропорционально освещенности фотоэлемента.
Типы фотоэлектроколориметров:	<p>прямого действия (с одним оптическим плечом) и дифференциальные (с двумя оптическими плечами). Первые имеют один фотоэлемент, вторые - два. Фотоколориметры с двумя фотоэлементами более удобны. Получаемые с их помощью отсчеты меньше зависят от колебаний тока в цепи. Для определения концентрации вещества измеряют оптическую плотность исследуемого раствора ($D_{ис}$) и стандартного раствора ($D_{ст}$). Между этими величинами и концентрациями растворов - следующее соотношение:</p> $\frac{C_{ис}}{C_{ст}} = \frac{D_{ис}}{D_{ст}}.$ <p>Отсюда концентрация исследуемого раствора определяется по формуле:</p> $C_{ис} = C_{ст} \frac{D_{ис}}{D_{ст}}.$ <p>При массовых фотоколориметрических анализах для определения концентрации исследуемого раствора пользуются градуировочной кривой, которая и служит для графического нахождения концентрации исследуемого раствора по его оптической плотности.</p>
Сущность метода градуировочной кривой (графика)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Готовят серию стандартных окрашенных растворов, т.е. растворов с разным, но известным количеством анализируемого иона. 2. Измеряют оптическую плотность стандартных окрашенных растворов. 3. По полученным данным строят градуировочный график.  <p>(концентрация иона в стандартном растворе)</p> <ol style="list-style-type: none"> 4. Готовят анализируемый окрашенный раствор, измеряют его оптическую плотность D_x и по градуировочному графику, соответственно D_x, определяют C_x – содержание иона в анализируемом растворе.

ЛАБОРАТРИНАЯ РАБОТА № 8
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ В АНАЛИЗИРУЕМОМ
РАСТВОРЕ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Цель: определить содержания меди в анализируемом растворе фотоколориметрическим методом.

Задачи:

1. Ознакомление с оптическими методами анализа.
2. Освоение методики фотоколориметрического метода анализа и работы на спектрофотометре ЮНИКО 1200/1201.

Медь относится к числу металлов, которые обладают хромофорными (дающими цвет) свойствами. Поэтому среди многочисленных методов определения меди имеются как методы, основанные на использовании окрашенных реагентов с хромофорными группами, так и методы, в которых применяются бесцветные реагенты. К числу последних относится метод, основанный на получении аммиаката меди с измерением интенсивности синей окраски последнего. Медь с аммиаком образует несколько комплексов с различным координационным числом. В обычных условиях колориметрического определения получают $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

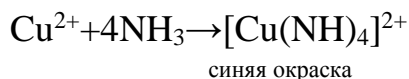
Приборы: работа может быть выполнена на спектрофотометре ЮНИКО 1200/1201, фотоэлектроколориметрах ФЭК-56М, КФК.

Реактивы:

- стандартный раствор соли меди. В 1 мл раствора содержится 1,0 мг меди.
- Аммиак - 10%-ный водный раствор.

Посуда: мерные колбы на 50 мл; мерные цилиндры на 25 мл; бюретки.

Ход анализа:



В мерные колбочки на 50 мл из бюретки наливают по 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12 мл соответственно стандартного раствора соли меди, нейтрализуют по каплям аммиаком до появления слабой муты, после чего в каждую колбу добавляют еще 15 мл аммиака из бюретки и разбавляют водой из бюретки до 50 мл.

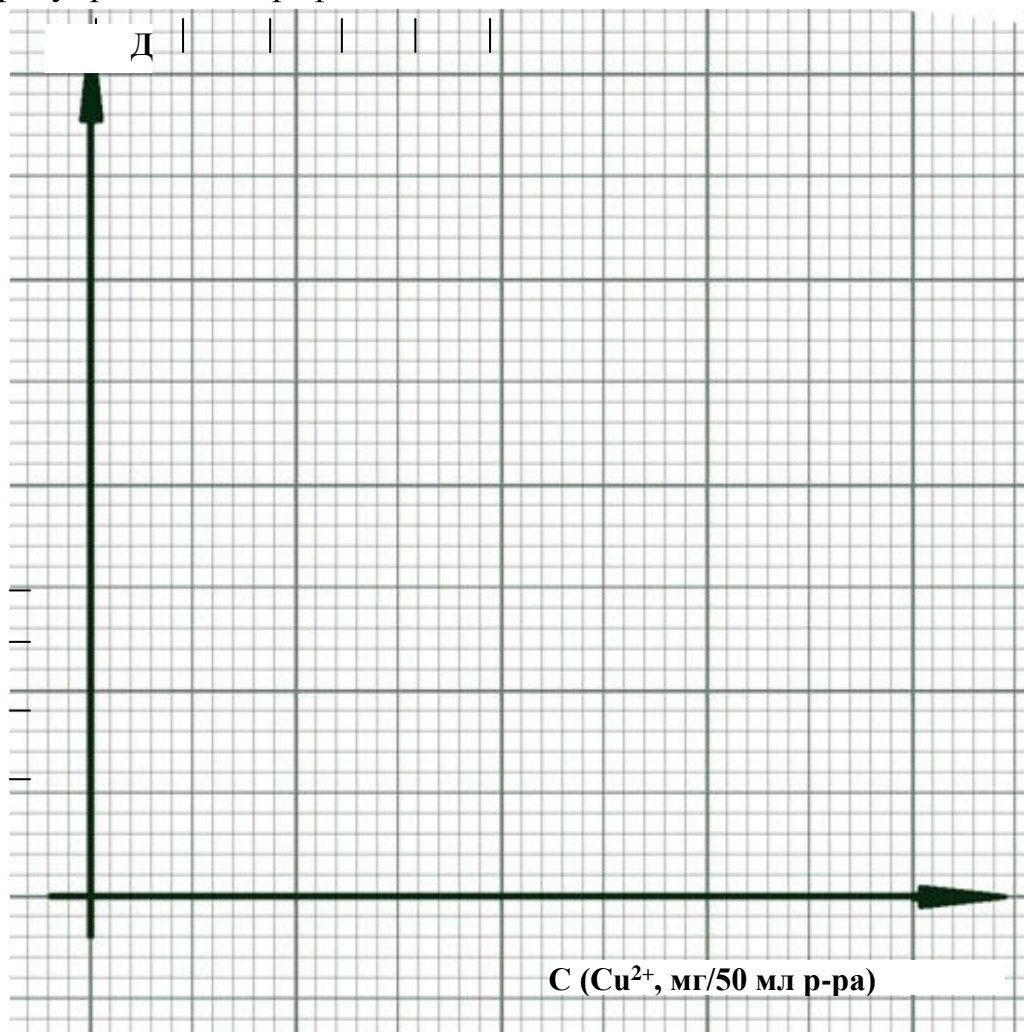
Перемешивают раствор и измеряют оптическую плотность с красным светофильтром, в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20мм. Раствор сравнения (холостая проба) – вода.

Данные вносятся в таблицу (1мл р-ра CuSO_4 содержит 1 мг Cu^{2+}).

№ колбы	Объем, мл стандартного раствора CuSO_4	Концентрация мг меди/50мл	Объем 10% р-ра аммиака, мл	Д, оптическая плотность
1	2	2,0	15	
2	4	4,0	15	
3	6	6,0	15	
4	8	8,0	15	
5	10	10,0	15	
6	12	12,0	15	

На основании полученных значений оптической плотности строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию иона меди - С (мг/50 мл раствора), по оси ординат значение оптической плотности (Д).

Градуировочный график



Контрольная задача. Получить у преподавателя раствор контрольной задачи в мерной колбе. Нейтрализовать его по каплям аммиаком до появления слабой мути после чего в колбу добавить еще 15 мл аммиака из бюретки

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

1. Сущность метода. Гальванический элемент. Индикаторный электрод. Электрод сравнения. ЭДС гальванического элемента.
2. Потенциометрическое титрование, Кривые потенциометрического титрования с использованием реакций нейтрализации.
3. Кислотно-основное потенциометрическое титрование, Способы нахождения конечной точки титрования. рН метр.
4. Значение и определение окислительно-восстановительного потенциала среды.

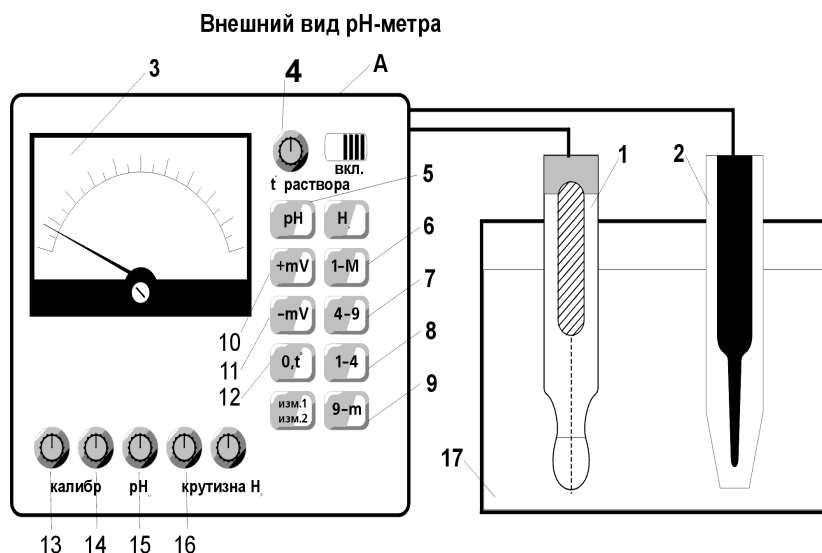
1. Потенциометрия	- это физико-химический метод, представляющий собой электрохимический анализ растворов электролитов.
Достоинства метода:	<ul style="list-style-type: none"> ▪ быстрота; ▪ высокая точность определения (0,1%); ▪ возможность измерения в мутных и окрашенных растворах; ▪ возможность измерения в пастах и в биологических объектах.
Возможности метода:	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Редоксометрия ➤ Потенциометрическое титрование ➤ Ионометрия ➤ рН-метрия ➤ Катионометрия ➤ Анионометрия
Сущность метода потенциометрии:	<p>Потенциометрический метод основан на измерении электродвижущих сил (ЭДС) гальванических элементов, включающих два электрода, которые можно погрузить в один и тот же раствор или два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостный контакт.</p> <p>Так как потенциал отдельно взятого электрода измерить нельзя, то гальванические элементы в потенциометрии состоят из измерительного (индикаторного) электрода, потенциал которого зависит от состава раствора и электрода сравнения, потенциал которого известен и не зависит от состава раствора: тогда ЭДС гальванического элемента зависит только от концентрации определяемого иона.</p>

	<p>Наиболее важным моментом в потенциометрии является выбор электродов. По назначению электроды делятся на электроды сравнения и электроды определения.</p>
Электродами сравнения (или вспомогательными электродами)	<p>называют электроды, имеющие известный и стабильный потенциал, не зависящий от концентрации раствора.</p> <p>К ним относятся: нормальный водородный, каломельный, хлорсеребряный.</p>
Электроды определения (или индикаторные электроды)	<p>имеют переменный потенциал, зависящий от природы и концентрации данного иона в растворе. Существует два основных класса индикаторных электродов: электронообменные и ионообменные.</p>
Электронообменные электроды	<p>- это электроды на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов. К ним относятся окислительно-восстановительные электроды.</p> <p>Количественная зависимость электронного потенциала (E) от концентрации окислителя и восстановителя описывается уравнением:</p> $E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[OX]}{[Red]}$ <p>E_0 – стандартный электродный потенциал окислительно-восстановительной пары [1,с] [OX] – концентрация окисленной формы ионов [Red] - концентрация восстановленной формы ионов.</p>
Ионнообменные электроды	<p>- их называют мембранными или ионноселективными – это электроды, на межфазных границах которых протекают ионнообменные реакции. Электродный потенциал в этом случае определяется уравнением Нернста.</p> $S = E_0 + 0,059 \lg C$ <p>где С – концентрация определяемого иона</p> <p>Приборами потенциометрии служат потенциометры, рН-метры, ионометры, которые могут быть использованы как милливольтметры, а также позволяют определять в растворах величины рН.</p>
2. Потенциометрическое титрование (ПТ)	<p>основано на определении точки эквивалентности по резкому изменению потенциала электрода, реагирующего на изменение концентрации (активности) ком-</p>

	понента раствора или продукта реакции.
Методы ПТ классифицируют по типу реакции, лежащей в основе определения:	<ul style="list-style-type: none"> • Кислотно-основное • Окислительно-восстановительное • Осадительное • Комплексонометрическое
Выполнение потенциометрического титрования	<p>В титруемый раствор помещают индикаторный электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) веществ, участвующих в реакции, и электрод сравнения. Эти электроды образуют гальванический элемент, который подключают к потенциометру (рН-метру, ионометру).</p> <p>К раствору анализируемого вещества из бюретки прибавляют раствор взаимодействующего с ним реагента (рабочий раствор, титрант). Прибавление рабочего раствора ведут определенными дозами : крупными вдали и мелкими - в непосредственной близости к этой точке, при постоянном перемешивании.</p> <p>При добавлении рабочего раствора активность потенциалобразующих ионов меняется. В результате изменяется и ЭДС. Зависимость ЭДС от объема прибавленного рабочего раствора изображают графически и называют кривой титрования (рис 1).</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>Кривая потенциометрического титрования состоит из нескольких участков, отличающихся скоростью изменения потенциала. Начальный участок (до приливания 90 % всего теоретически необходимого количества титранта) характеризуется медленным изменением потенциала. Вблизи точки эквивалентности незначительное изменение концентрации потенциалопределяющих ионов вызывает резкое изменение потенциала индикаторного электрода. В точке эквивалентности количество реагента, добавленного в титруемый раствор, строго эквивалентно количеству определяемого вещества. Прибавление титранта после</p>

	<p>точки эквивалентности незначительно изменяет величину потенциала.</p>
<p>Потенциометрическое титрование состоит:</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. в измерении потенциала индикаторного электрода в процессе титрования; 2. в построении кривой титрования; 3. в нахождении графически (или вычислении) объёма титранта в точке эквивалентности.
<p>Требования к реакциям, используемым в потенциометрическом титровании:</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Реакции должны протекать строго количественно. 2. Равновесие основной химической и индикаторной реакций должно устанавливаться быстро. 3. Для каждого случая подбирать электроды сравнения и индикаторные электроды, потенциал которых зависит от концентрации определяемого компонента. 4. В растворе не должны протекать побочные реакции.
<p>Определение точки эквивалентности</p>	<p>Основная задача потенциометрического титрования - определение количества или концентрации анализируемого вещества. Точность этого определения зависит от правильности определения точки эквивалентности.</p> <p>Точку эквивалентности по кривой потенциометрического титрования находят графически, установив точку перегиба кривой титрования, построенной в координатах: ЭДС- объём титранта.</p> <p><u>Точность анализа</u> зависит от точности установления титра и измерений объёма титранта в точке эквивалентности.</p>
<p>3. Метод кислотно-основного титрования</p>	<p>основан на реакции:</p> $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ <p>Пользуясь титрованными растворами щелочей, определяют количество и концентрацию кислот, а с помощью титрованных растворов, кислот, находят концентрацию щелочей.</p> <p>Метод пригоден также и для определения гидролизующихся солей. Точку эквивалентности можно определить не только с помощью химических индикаторов, но и потенциометрическим методом. В различных методах титриметрического анализа используют разные индикаторные электроды сравнения в зависимости от свойств конкретной системы и электродных реакций.</p> <p>В случае кислотно-основного титрования индикаторными электродами могут служить водородный, стеклянный, и другие электроды, потенциал которых яв-</p>

	<p>ляется функцией концентрации (активности) ионов водорода. В качестве электрода сравнения применяют каломельный или хлорсеребряный электроды.</p> <p>Разность потенциалов ΔE между индикаторным электродом и электродом сравнения меняется при титровании пропорционально изменению рН раствора:</p> $\Delta E = E_{сп} - 0,058 \lg C_{H^+}$ $pH = \frac{\Delta E - E_{сп}}{0,058}$ <p>где $E_{сп}$ - потенциал электрода сравнения; C_{H^+} - концентрация ионов водорода.</p> <p>т.к. $E_{сп} = const = a$, то $pH = \frac{\Delta E}{0,058} - a$ (1)</p> <p>Выражение (1) показывает, что кривая титрования в координатах $\Delta E = f(V_{титр})$ будет иметь такой же вид, как и $pH = f(V_{титранта})$. В связи с этим для определения точки эквивалентности в кислотно-основном титровании можно воспользоваться рН- метром.</p>
рН – метр	<p>измеряет разность потенциалов между этими электродами, опущенными в исследуемый раствор. Каждой разности потенциалов соответствует определенное значение рН.</p> <p>Заменяя стеклянный электрод другими ионоселективными электродами, потенциал которых зависит от концентрации других ионов (катионов или анионов) можно определять их концентрации.</p> <p>Промышленность выпускает ионоселективные электроды для определения Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Cl^-, NO_3^-, J^-.</p>
Инструкция по работе с рН- метром	<ol style="list-style-type: none"> 1 - стеклянный электрод 2 - хлорсеребряный электрод 3 - милливольтметр со шкалой рН 4 - резистор и температура раствора 5 - кнопка включения измерений рН 6 - грубое измерение рН 7 - точное измерение рН в диапазоне рН = 1 - 4 8 - точное измерение рН в диапазоне рН = 4 - 9 10, 11 - кнопка измерения ЭДС 12 - кнопка включения и регулировки температуры 13 - 16 - ручки настройки.



Порядок работы на приборе “рН - метр”

Подготовка:

1. Установить прибор на рабочем месте.
2. Проверить механический нуль показывающего прибора. При необходимости с помощью ручки “установка нуля” установить на нулевую отметку.
3. Присоединить провод заземления к зажиму заземления.
4. Установить переключку в розетку “Потенциометр”.
5. Перевести переключатель рода термокомпенсации в положение “Руч”.
6. Включить прибор в сеть.
7. Нажать кнопку “0,t” - и кнопку любого диапазона измерений (например: - 1 - 14).
8. Прогреть в течение 20 - 30 минут.
9. С помощью буферных растворов проверить показания приборов.

Измерение рН:

1. При ручной температурной компенсации нажать кнопку “0,t”. Ручкой “температура раствора” установить стрелку показывающего прибора против отметки, соответствующей температуре раствора.
2. Поместить электроды в исследуемый раствор.
3. Нажать кнопку диапазона рН1 - 14. (Отсчет показаний производить по нижней шкале прибора).
4. Для более точного определения значения рН нажать кнопку соответствующего узкого диапазона рН. (От-

	<p>счет показаний производить по верхней шкале прибора).</p> <p>ПРИМЕЧАНИЕ. Перед использованием электроды каждый раз промывать дистиллированной водой.</p>
<p>4. Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП)</p>	<p>является одной из функциональных характеристик биологических объектов и почв. ОВП характеризует отношение окислительных и восстановительных форм. Это интегральная величина, показывающая способность системы принимать или отдавать электроны по отношению к электроду сравнения.</p> <p>Величина ОВП почв зависит от режима влажности, аэрации, деятельности микрофлоры. Например, в аморфных почвах ОВП изменяется в довольно узких пределах (~ 450-500 мВ). На величину ОВП влияют следующие соединения, встречающиеся в почвах: $\text{CO}_2\text{-CH}_4$; $\text{NO}_3^- \text{-NO}_2^- \text{-NH}_3$; $\text{SO}_4^{2-} \text{-H}_2\text{S}$; $\text{PO}_4^{3-} \text{-PH}_3$; $\text{Mn}^{2+} \text{-Mn}^{3+} \text{-Mn}^{4+}$; $\text{Cu}^+ \text{-Cu}^{2+}$; $\text{Co}^{2+} \text{-Co}^{3+}$.</p> <p>От величины ОВП зависит к каких типам соединений будут находиться азот, железо, сера, марганец в почве.</p> <p>ОВП влияет на интенсивность фиксации азота азотфиксирующими бактериями. ОВП принадлежит важная роль в реакциях клеточного дыхания, обеспечивающих живые организмы химической энергией в виде АТФ.</p>

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЩЕЛОЧИ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Цель: Определить концентрации щелочи в растворе методом потенциометрического титрования.

Задачи:

1. Освоение приемов проведения измерений методом потенциометрического титрования.
2. Изучить приемы работы на рН – метре рН-150М.

Порядок выполнения работы:

1. Отмерить в стакан из бюретки 25 мл анализируемого раствора щелочи.
2. Поместить в стакан хлорсеребряный и стеклянный электроды.

Измерить рН исходного раствора с точностью до 1 рН (показания по нижней шкале рН – метра рН-150М).

3. Титровать исследуемый раствор 0,1 н HCl. Для этого медленно при перемешивании приливать раствор HCl и следить за показаниями рН – метра. Записать объем раствора HCl, пошедший на титрование при достижении рН = 7.

4. Таким образом, грубо установили эквивалентный объем $V_{\text{экв}}$ HCl, соответствующей точке эквивалентности.

5. Проводим точное титрование с построением кривой потенциометрического титрования. Для этого в стакан для титрования вновь отмеряем 25 мл исследуемого раствора щелочи (предварительно ополоснув стакан дистиллированной водой). Далее приливаем 0,1 н HCl в соответствии с прилагаемой таблицей. Добавляют кислоту до достижения рН~ 4.

<i>Объем приливаемого HCl, мл</i>	<i>Объем всего раствора, мл</i>	<i>Значение рН</i>
0		
5		
5		
5		
5		
1		
1		
1		
1		
0,5		
0,5		
0,5		
0,5		
1		
1		
2		

7. По полученным данным построить график – кривую титрования.

8. Графически определить объем кислоты в точке эквивалентности $V_{\text{экв}}$ при рН = 7.

9. Рассчитать концентрацию щелочи в исследуемом растворе, исходя из закона эквивалентов:

$$V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}} = V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}},$$

где: N – нормальная концентрация, моль-экв/литр

V – объем, мл



10. Сделать выводы.

Вопросы, изучаемые при подготовке к занятию:

1. В чем сущность потенциометрического измерения pH раствора? Какие индикаторные электроды могут быть израсходованы для определения pH?
2. Какой из указанных электродов относится к типу мембранных электродов:
 - а) водородный;
 - б) стеклянный;
 - в) серебряный;
 - г) каломельный?
3. Какие электроды называют индикаторными и какие электродами сравнения? Указать наиболее распространенные электроды сравнения.
4. Почему при приготовлении серии стандартных растворов для градуировочного графика в ионометрии используется не вода, а раствор индифферентного электролита?
5. Классификация методов потенциометрического титрования?
6. В чем сущность потенциометрического титрования?

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА.

1. Электропроводность растворов электролитов.
2. Сущность метода кондуктометрии, преимущества, области применения.
3. Кондуктометрическое титрование. Кривая кондуктометрического титрования. Определение конечной точки титрования.
4. Аппаратура. Вычисления.

<p>1. Электрической проводимостью</p>	<p>называют способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Ее единицей измерения является сименс (См). Перенос электричества в проводниках первого рода - металлах - осуществляется движением электронов по проводнику в направлении от отрицательного полюса источника тока к положительному. В проводниках второго рода - растворах электролитов - перенос электричества осуществляется движением ионов. Анионы движутся к аноду, катионы - к катоду. Закон Ома остается справедливым и для растворов электролитов:</p> $E = IR = I\rho l/S,$ <p>где E - разность потенциалов между электродами, В; I - сила тока, А; R - сопротивление, Ом; ρ - удельное сопротивление, Ом • см; l - расстояние между электродами, см; S - сечение (площадь поверхности), см². Величина $\chi=1/\rho$, обратная удельному сопротивлению электролита, называется удельной электрической проводимостью.</p>
<p>Удельная электрическая проводимость</p>	<p>равна электрической проводимости 1 см³ раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 см² при расстоянии между ними 1 см, или, другими словами, - это электрическая проводимость столба раствора длиной 1 см и площадью поперечного сечения 1 см². Ее единицей измерения является См/см. В разбавленных растворах удельная электрическая проводимость с увеличением концентрации растет, при некоторой достаточно высокой концентрации достигает максимума и затем уменьшается. Возрастание электрической проводимости с ростом концентрации в растворах умеренно высоких концентраций происходит вследствие увеличения числа ионов с концентрацией. Однако в концентрированных растворах возникают и другие эффекты, приводящие уже к уменьшению электрической проводимости. Для аналитических измерений обычно использу-</p>

	<p>ется участок кривой с возрастающей удельной электрической проводимостью, т.е. область разбавленных и умеренно концентрированных растворов.</p>
<p>Эквивалентной электрической проводимостью</p>	<p>называют проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см. Ее единицей измерения является $\text{См} \cdot \text{см}^2/(\text{моль экв})$. Очевидно, площадь электродов такова, что между ними помещается раствор, содержащий 1 моль эквивалентов вещества.</p> <p>Удельная и эквивалентная проводимости связаны соотношением</p> $\lambda = 1000\kappa/c,$ <p>где c — молярная концентрация эквивалента, моль/л.</p> <p>В области сравнительно невысоких концентраций эквивалентная электрическая проводимость электролитов обычно растет с уменьшением концентрации раствора и повышением температуры.</p>
<p>2. Кондуктометрические методы анализа</p>	<p>- это методы физико-химического анализа, в основе которых лежит измерение электропроводности ($L, \text{Ом}^{-1}$) или сопротивления ($R, \text{Ом}$) анализируемого раствора.</p>
<p>Сущность метода кондуктометрии:</p>	<p>в основе <u>прямой кондуктометрии</u> лежит метод градуировочного графика: готовят серию стандартных растворов (содержание анализируемого иона известно), измеряют их электропроводность или сопротивление, строят градуировочный график, определяют электропроводность или сопротивление анализируемого раствора и по графику определяют активность анализируемого иона (a), действительную концентрацию иона рассчитывают по уравнению:</p> $C = \frac{a}{f}$ <p>f- коэффициент активности.</p> <p>Для определения электропроводности, сопротивления раствора используют прибор – реохордный мост.</p>
<p>Преимущества метода кондуктометрии:</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ высокая экспрессность; ▪ простота и доступность измерительных приборов; ▪ достаточная точностью (прямые кондуктометрические измерения имеют погрешность 1—2%, при соблюдении специальных условий она снижается до 0,2%); ▪ возможность проведения автоматического и дистанционного анализа; ▪ возможность анализа любых агрессивных сред, так как электроды с анализируемым раствором не сопри-

	<p>касаются. Electroды можно поместить, например, с наружной стороны трубопровода, по которому протекает жидкость, и получать таким образом информацию о составе раствора в любой момент времени;</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ анализ мутных растворов, взвесей, эмульсий, окрашенных растворов.
<p>Области применения метода кондуктометрии:</p>	<p>Прямое измерение электрической проводимости является наиболее эффективным методом контроля качества дистиллированной воды в лабораториях, технической воды в так называемых тонких химических или фармацевтических производствах, в технологии водоочистки и оценке загрязненности сточных вод, теплотехнике (питание котлов) и т.д.</p> <p>Кондуктометрические датчики с успехом применяются в автоматизированных схемах контроля производства в некоторых отраслях химической, текстильной и пищевой промышленности, гидроэлектростанции и т.д.</p> <p>Разработана методика кондуктометрического определения малых количеств углерода (10^{-2}—$10^{-3}\%$) в сталях и металлах. Методика включает сожжение образца в токе кислорода, поглощение CO_2, раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и измерение его электрической проводимости. Содержание углерода находят по градуировочной кривой.</p> <p>Методы прямой кондуктометрии используют для контроля качества молока, различных напитков и пищевых продуктов.</p> <p>Обширную область применения имеет кондуктометрическое титрование. Сильные минеральные кислоты в водном растворе (HClO_4, HCl, HNO_3 и др.) титруются щелочью при больших и достаточно малых концентрациях (до 10^{-4} моль/л). Так же титруются сильные основания (NaOH, KOH и др.) сильными кислотами. Легко титруются муравьиная, уксусная и другие кислоты средней силы. Кривые кондуктометрического титрования ряда органических кислот (янтарной, адипиновой и др.) при титровании слабым основанием имеют более резко выраженный излом в точке эквивалентности, чем кривые титрования сильным основанием. Эти кислоты титруют раствором аммиака, причем в реакцию вступают оба протона. Аминокислоты (глицин, аланин, валин и др.) титруются сильными основаниями.</p> <p>Методом кондуктометрического титрования определяют многие катионы и анионы. Нитратом серебра титруют хлорид, бромид, иодид, цианид, тиоцианат, оксалат, ванадат, тартрат, салицилат и некоторые другие анионы.</p>

	<p>Титрованием в среде 90% -го спирта определяют Cl^- в природных водах при содержании порядка 10 мкг. Содержание I^- и Cl^- в смеси может быть определено без предварительного разделения. Титрование ацетатом или хлоридом бария применяют для определения сульфата, хромата, карбоната, оксалата, цитрата и других анионов обычно при добавлении в анализируемый раствор спирта. Сульфаты таким методом определяют в природных водах и аналогичных объектах.</p>
<p>3. Кондуктометрическим титрованием</p>	<p>называется метод объемного анализа, в котором индикатором служит электропроводность титруемого раствора.</p>
<p>Сущность метода кондуктометрического титрования</p>	<p>В растворах электролитов в процессе реакции изменяется величина электропроводности и в момент эквивалентности достигает минимального значения. Это происходит потому, что ионы, движущиеся с одной скоростью, заменяются ионами, движущимися с другой. Так, например, при титровании кислот и оснований резкое изменение электропроводности раствора наблюдается главным образом вследствие замены высокоподвижных ионов H^+ или OH^- на менее подвижные катионы или анионы (Na^+ или Cl^- в примере)</p> $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ $\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ <p>При титровании электролитов, ионы которых образуют труднорастворимые соединения, электропроводность меняется преимущественно за счет изменения концентрации ионов в растворе:</p> $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl}\downarrow + \text{NaNO}_3$ $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- = \text{AgCl}\downarrow + \text{Na}^+ + \text{NO}_3^-$ <p>Рассмотрим кривую кондуктометрического титрования сильной кислоты сильным основанием. До начала титрования электропроводность титруемого раствора обусловлена наличием H^+ и Cl^-, причем ионы H^+ обладают высокой подвижностью, поэтому электропроводность раствора высока (рис. 1).</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div data-bbox="475 1720 821 2011"> <p>А.</p> </div> <div data-bbox="933 1720 1332 2011"> <p>Б.</p> </div> </div> <p style="text-align: center;">Рис. 1</p>

В ходе титрования в титруемом растворе уменьшается концентрация высокоподвижных ионов H^+ , так как они связываются с ионами OH^- с образованием малодиссоциирующего соединения H_2O . Вследствие этого электропроводность L постепенно уменьшается до полной нейтрализации (точки эквивалентности).

$$L = \frac{1}{R_x} \text{ Ом}^{-1},$$

где R_x - сопротивление титруемого раствор, ом
 L - электропроводность раствора, ом^{-1}

После достижения точки эквивалентности дальнейшее прибавление $NaOH$ будет увеличивать электропроводность раствора и уменьшать сопротивление вследствие появления в растворе свободных высокоподвижных ионов гидроксила OH^- .

Минимальное значение электропроводности (L) и максимальное значение сопротивления (R_x) на графиках (а, б) соответствуют по оси абсцисс точке эквивалентности (ТЭ) объема раствора, пошедшего на титрование.

Опустив перпендикуляр на ось абсцисс из точек перелома кривой на графике, определяем объем щелочи пошедший на титрование известного объема кислоты. Нормальность кислоты (молярная концентрация эквивалента) рассчитывают по уравнению:

$$N_k \cdot V_k = N_{щ} \cdot V_{щ}$$

$$N_k = \frac{N_{щ} \cdot V_{щ}}{V_k}$$

В отличие от метода титрования с цветным индикатором кондуктометрический метод позволяет успешно следить за ходом химических реакций, протекающих в мутных и окрашенных растворах, в которых изменение цвета индикатора маскируется.

4. Прибор для измерения сопротивления R_x

а, следовательно, электропроводности $L(1/R_x)$ называется реохордный мост.

Перемещая контакт \sim по сопротивлению, а в. находят такое положение, когда гальванометр «Г» показывает равенство:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{R_m}{R_x}$$

где R_m - известное сопротивление,
 R_x - искомое сопротивление,

Откуда определяем R_x :
$$R_x = R_m * \frac{L_2}{L_1}$$

Определяем отношения $\frac{L_2}{L_1}$ проводится с помощью

реохордного моста Р-38 следующим образом:

1. Прибор включается в сеть переменного тока напряжением 220 В (8), при этом вилку включения надо поставить так, чтобы цифра 220 находилась на стороне панели моста. Переключатель питания (3) ставится в положение « ~ »

2. После ополаскивания сосуда электролитической ячейки (9) исследуемым раствором, он наполняется этим раствором так, чтобы электроды были полностью погружены в раствор.

3. Соединяются электроды электролитической ячейки (9) с клеммами " R_x " (1).

4. Переключатель плеча сравнения (4) устанавливается в положение «Установка нуля». Переключатель гальванометра (6) ставится в положение «точно», вращением корректора устанавливается: стрелка гальванометра в нулевое положение.

После установки гальванометра (6) определяется сопротивление раствора. Для этого устанавливается переключатель гальванометра в положение «грубо» и передвижением рукоятки переключателя плеча сравнения (4) вводится известное сопротивление R_m (10). Вращением рукоятки реохорда (5) стрелка гальванометра приводится к нулевому положению. Если это не удаётся, то изменяют сопротивление R_m и опять рукояткой реохорда уравновешивается мост. Для точного определения сопротивления переводится переключатель гальванометра в положение «точно» и опять стрелка гальванометра подводится к «О»

5. Производится отсчёт по шкале (7), которая выдаёт числовое значение отношения плеч $\frac{L_2}{L_1}$

6. Вычисляется величина измеряемого сопротивления по формуле:

$$R_x = R_m * \frac{L_2}{L_1}$$

где R_x -сопротивление раствора, ом.

R_m -сопротивление, взятое при измерении, например 100 ом;

$\frac{L_2}{L_1}$ -показание по шкале («отношение плеч»).

Для получения более точных данных следует повторить измерения 2-3 раза и взять среднее значение.

7. При кондуктометрическом титровании значение постоянной сосуда не обязательно.

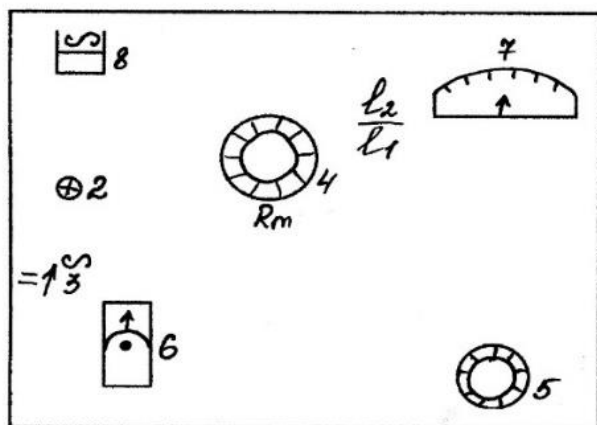


Рис 3
панель реохордного моста.
Р-38

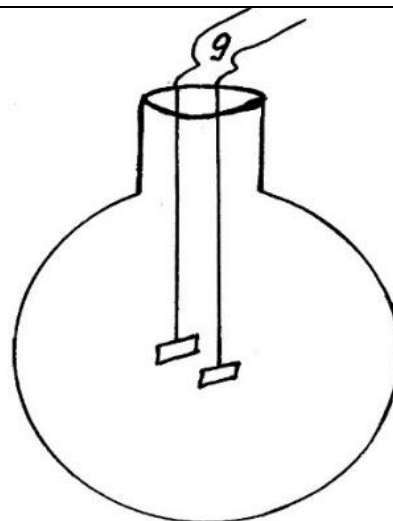


Рис 4
электролитическая ячейка.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10 ОПРЕДЕЛЕНИЕ НОРМАЛЬНОСТИ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Цель: определение нормальности кислоты методом кондуктометрического титрования.

Задачи:

1. Изучить сущность кондуктометрического метода анализа.
2. Изучить принцип работы реохордного моста Р-38.
3. Научиться применять полученные знания при построении кривых титрования.

Ход работы:

1. В электролитическую ячейку из бюретки или мерной пипеткой наливают 5 мл р-ра HCl, добавляют дистиллированную воду до погружения электродов в р-р. Раствор хорошо перемешивают. Над электролитической ячейкой в штативе укрепляют бюретку с 0,1N. раствором NaOH (титрованный раствор).
2. Электроды электролитической ячейки соединяют с клеммами (R_x) ре-

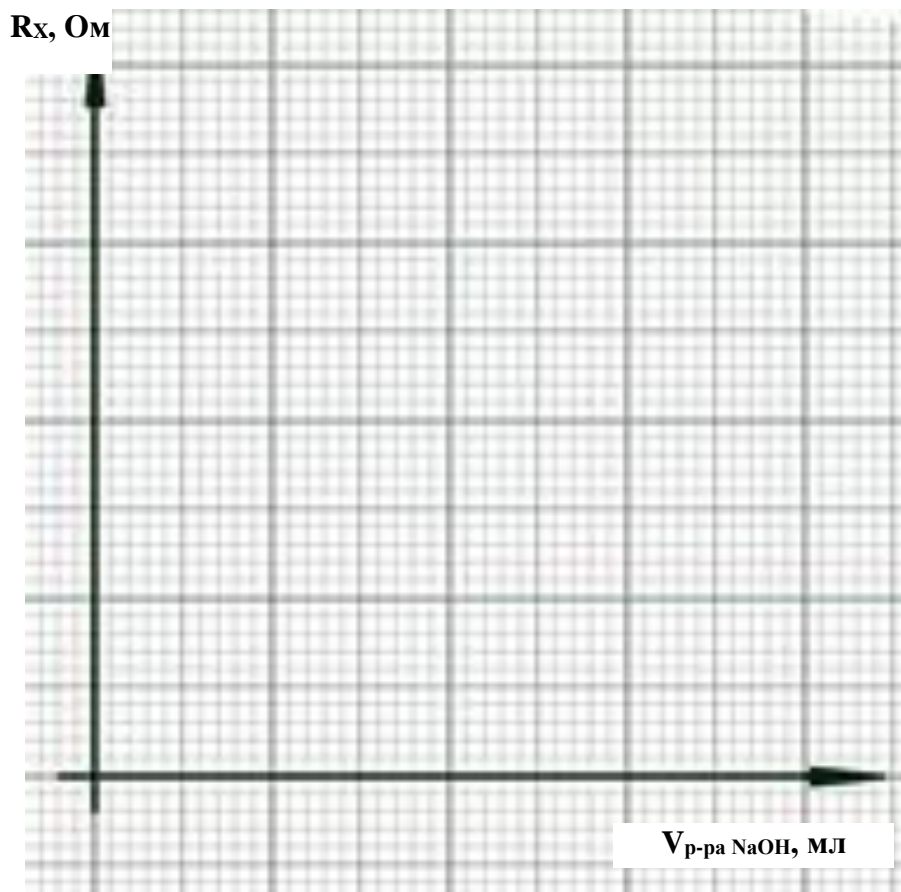
охордного моста Р-38, предназначенного для измерения $\frac{l_2}{l_1}$ титруемого раствора. Вводят известное сопротивление 10 Ом и измеряют $\frac{l_2}{l_1}$ кислоты в электролитической ячейке. Результат записывают в таблицу.

3. Титруют кислоту щелочью (грубое и точное титрование). Для этого в электролитическую ячейку с кислотой определенными порциями приливают раствор NaOH из бюретки и после перемешивания раствора, после каждой порции NaOH, измеряют $\frac{l_2}{l_1}$. Результаты записывают в таблицу.

Результаты измерений:

<i>V порции р-ра NaOH, мл</i>	<i>Всего добавлено р-ра NaOH, мл</i>	$\frac{l_2}{l_1}$	R_M	$R_x = R_M \cdot \frac{l_2}{l_1}$
0	0			
2	2			
1	3			
1	4			
0,5	4,5			
0,5	5,0			
0,5	5,5			
0,5	6,0			
1	7			
1	8			
1	9			

4. Вычисляем R_x , записываем в таблицу
5. Строим график в координатах $R_x - V_{\text{р-ра NaOH}}$.



6. По графику определяем объем р-ра NaOH, пошедший на титрование

$$V_{\text{NaOH}} = \dots\dots\dots \text{ мл.}$$

7. По уравнению $N_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}} = N_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}}$ (к- кислота, щ – щелочь), определяем $N_{\text{к}}$

$$N_{\text{к}} = \frac{N_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}}}{V_{\text{к}}} = \frac{0,1 \cdot V_{\text{щ}}}{5} = \dots\dots\dots \text{ моль-экв/л}$$

Ответ: нормальность анализируемого раствора *HCl* равна _____ моль-экв/л.

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1. Сущность хроматографического анализа, понятие хроматограммы, хроматограф.
2. Классификация методов хроматографического анализа, области применения.
3. Ионообменная хроматография.
4. Газовая хроматография.
5. Распределительная хроматография.

1. Хроматография	- это экспериментальный метод разделения компонентов смеси между стационарной (неподвижной) фазой и подвижной фазой. По характеру стационарной фазы хроматография подразделяется на два типа - адсорбционную и распределительную.
В адсорбционной хроматографии	стационарной фазой является твердое вещество. Это твердое вещество адсорбирует порцию каждого компонента из смеси.
В распределительной хроматографии	стационарной фазой является жидкость. Компоненты смеси распределяются между этой жидкостью и подвижной фазой.
Метод хроматографического анализа предложил русский ученый М. С. Цвет (1903). Извлекая петролеином эфиром смесь пигментов из зеленых листьев, он пропускал раствор через стеклянную трубку с карбонатом кальция и наблюдал, как отдельные пигменты (хлорофилл, каротин, ксантофилл), последовательно адсорбируясь в колонке, образуют ряд колец, то есть хроматограмму. Поэтому и метод фазового разделения смесей на отдельные компоненты с помощью адсорбции был назван хроматографическим.	
Хроматографический метод анализа	- физико-химический метод разделения компонентов сложных смесей газов, паров, жидкостей или растворенных веществ, основанный на использовании сорбционных процессов в динамических условиях. В простейшем виде эти условия осуществляются при прохождении раствора, содержащего растворенные вещества, через колонку со слоем сорбента. Вследствие различной сорбируемости компонентов смеси происходит их разделение по длине колонки за счет многократного повторения сорбции, десорбции и других процессов.
Сущность метода хроматографии	При проведении хроматографического анализа выбирают нужную подвижную и неподвижную фазы в зависимости от свойств анализируемых веществ, устанавливают необходимый режим хроматографа (температуру,

скорость подачи подвижной фазы, детектор), затем проводят хроматографическое разделение и регистрируют сигнал. График, связывающий сигнал с объемом газа-носителя V или временем его прохождения t через сорбционную колонку называется хроматограммой. На хроматограмме каждому компоненту анализируемой пробы отвечает соответствующий пик. Хроматограмма представляет собой зависимость сигнала прибора (ось ординат) от времени (ось абсцисс) (см. рис. 1):

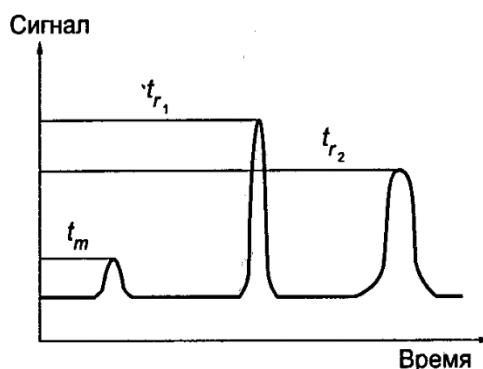


Рисунок 1 - Хроматограмма смеси двух веществ:
 r_1 , r_2 , m – компоненты

В настоящее время появились приборы, объединяющие хроматографическую колонку с прибором проточного типа, который непрерывно фиксирует какое-либо свойство вещества на выходе из колонки. Такой прибор называют детектором. Вся аналитическая система, сочетающая разделение и измерение, составляет один прибор, называемый хроматографом.

Хроматографический процесс заключается в перемещении подвижной фазы, содержащей компоненты разделяемой смеси, относительно неподвижной. **Подвижной фазой** может быть жидкость (раствор анализируемой смеси веществ) или газ (смесь газов или паров веществ), **неподвижной фазой** - твердое вещество или жидкость, адсорбированная на твердом веществе, которое называют *носителем*. При движении подвижной фазы вдоль неподвижной компоненты смеси сорбируются на неподвижной фазе. Каждый компонент сорбируется в соответствии со сродством к материалу неподвижной фазы (вследствие адсорбции или других механизмов). Поэтому неподвижную фазу называют также **сорбентом**. Захваченные сорбентом молекулы могут перейти в подвижную фазу и продвигаться вместе с ней дальше, затем снова сорбироваться. Таким образом, происходит распределение молекул каждого компонента между

двумя фазами. Чем сильнее сродство компонента к неподвижной фазе, тем сильнее он сорбируется и дольше задерживается на сорбенте, тем медленнее его продвижение вместе с подвижной фазой. Поскольку компоненты смеси обладают разным сродством к сорбенту, при перемещении смеси вдоль сорбента произойдет разделение: одни компоненты задержатся в начале пути, другие продвинутся дальше и т. д. Когда компоненты смеси окрашены, получающаяся хроматограмма позволяет непосредственно судить о качественном и количественном составе веществ, присутствующих в смеси; бесцветные хроматограммы окрашивают специальными реактивами. Массу каждого компонента, выделенного из смеси хроматографическим методом, определяют обычными химическими, физико-химическими или физическими методами.

Итак, в хроматографическом процессе сочетаются термодинамический (установление равновесия между фазами) и кинетический (движение компонентов с разной скоростью) аспекты.

В колоночном варианте разделение проводят в колонке, в плоскостном варианте — на бумаге или в тонком слое сорбента. Наиболее широко распространена колоночная хроматография.

Существует несколько приемов разделения веществ на колонках.

В одном из них пробу в виде раствора или газа пропускают через колонку, при этом компоненты смеси (например, А, В, С и D) распределяются вдоль сорбента, образуя зоны. Сорбент с зонами называют **внутренней хроматограммой**. Если вещества окрашены, то внутренняя хроматограмма позволяет судить о качественном составе смеси. (первая хроматограмма, полученная Цветом при разделении хлорофилла на пигменты, являлась внутренней).

Если компоненты смеси не окрашены или необходимо количественно определить содержание компонента в каждой зоне, то прибегают к другим способам хроматографирования. Один из них - **фронтальная хроматография**, которая заключается в том, что сначала колонку промывают растворителем, а затем непрерывно пропускают раствор смеси веществ (например, А, В, С). На выходе из колонки собирают раствор, называемый *элюатом*. Первым выйдет наименее сорбируемый компонент, затем смесь этого компонента и вещества с не-

	<p>сколько большей сорбируемостью и т. д. Таким способом удастся выделить в чистом виде лишь один компонент смеси - наименее сорбируемый. Метод фронтальной хроматографии имеет ограниченное применение и используется для концентрирования примесей по числу ступенек на хроматограмме, а также для выделения только одного компонента смеси.</p> <p>Другой вариант - <i>элюентная хроматография</i>. При таком способе хроматографирования в колонку вводят небольшую порцию смеси и промывают колонку растворителем, называемым <i>элюентом</i>. По мере прохождения элюента через колонку вещества перемещаются вместе с ним с разной скоростью, зависящей от сродства к сорбенту. В результате на выходе из колонки сначала появляется наименее сорбируемое вещество, затем другие вещества в порядке возрастания сорбируемости. Фиксируя аналитический сигнал, на выходе получают элюентную хроматограмму, состоящую из ряда пиков, каждый из которых соответствует отдельным компонентам смеси. По оси абсцисс откладывают время, а по оси ординат концентрацию веществ либо величину, связанную с ней (например, электропроводимость или оптическую плотность).</p> <p>Полнота и скорость разделения веществ зависят от природы подвижной и неподвижной фаз, в частности от их агрегатного состояния. Подвижная фаза может быть газом или жидкостью, в зависимости от этого различают методы <i>газовой</i> и <i>жидкостной хроматографии</i>. Неподвижной фазой могут служить твердые вещества и жидкости, соответственно различают методы <i>газо-твердофазные</i> и <i>газожидкостные</i>, а также <i>жидкость - твердофазные</i> и <i>жидкость - жидкостные</i>.</p> <p>Разделение веществ протекает по разным механизмам в зависимости от природы сорбента и веществ анализируемой смеси. По механизму взаимодействия вещества и сорбента различают <i>сорбционные методы</i>, основанные на законах распределения, и <i>гель-фильтрационные</i> (проникающая хроматография), основанные на различии в размерах молекул разделяемых веществ. Наиболее многочисленная группа сорбционных методов включает: адсорбционные, распределительные, ионно-обменные и осадочные.</p>
<p>2. Хроматографические методы классифицируют по общим признакам:</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. по агрегатному состоянию среды разделяемой смеси компонентов различают газовую, жидкостную и газожидкостную хроматографию; 2. по механизму (или химизму) процесса разделения

	<p>выделяют адсорбционную, ионообменную, осадочную, распределительную, окислительно-восстановительную и адсорбционно-комплексобразовательную;</p> <p>3. по форме (технике) проведения хроматографического процесса различают колоночную, капиллярную и плоскостную хроматографию (тонкослойную, мембранную и хроматографию на бумаге).</p>
Области применения хроматографических методов	<p>В агрохимической службе хроматографическое разделение и концентрирование используют перед количественным определением микроэлементов или пестицидных соединений в объектах окружающей среды.</p> <p>В технологическом контроле пищевых производств, хроматографию применяют при анализе смесей органических кислот, аминокислот и других продуктов.</p> <p>Хроматография эффективна не только в химическом анализе, но также и в процессах химической технологии.</p>
3. Ионообменная хроматография	- это хроматография, основанная на свойстве подвижных ионов сорбента вступать в обменные реакции с ионами обмывающего раствора.
Ионный обмен	- это процесс, при котором раствор и находящееся с ним в контакте твердое вещество обмениваются ионами одного и того же знака.
Иониты, или ионообменники	<p>- это твердые нерастворимые вещества, способные обменивать свои ионы на ионы внешней среды (ионный обмен).</p> <p>Из неорганических ионитов наиболее часто используют силикагель, пермутит; из органических - целлюлозу, сульфоуголь и синтетически высокомолекулярные вещества - ионообменные смолы.</p> <p>Реакции обмена катионов и анионов:</p> <p>1) $RAnH + Na^+ = RAnNa + H^+$ (повышает кислотность раствора);</p> <p>2) $RKtOH + Cl^- = RKtCl + OH^-$ (повышает щелочность раствора);</p> <p>3) $RAnNa + K^+ = RAnK + Na^+$;</p> <p>4) $RKtCl + NO_3^- = RKtNO_3 + Cl^-$</p> <p>5) (изменяется солевой состав раствора),</p> <p>где RAn и RKt - каркас, образующий вместе с ионной группой элементарную ячейку катионита или анионита.</p>
Строение ионита	Ионит - поливалентный ион с отрицательным или положительным зарядом, связанный ионной связью с подвижным ионом противоположного заряда. Он похож на губку, в порах которой циркулируют противоионы. Если ее погрузить в раствор, противоионы могут ее покинуть и уйти в раствор. Но поскольку обязательно должна со-

	<p>храняться электронейтральность ионита, противоионы смогут перейти в раствор только в том случае, если в губку попадут новые ионы из раствора в количестве, способном полностью компенсировать заряд противоионов, покинувших губку.</p>
<p>Применение ионообменной хроматографии</p>	<p>Методами ионной хроматографии определяют очень многие анионы в питьевой и технической воде, в продуктах технологической переработки в пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности. Известны методики определения галогенидов, нитрата, нитрита, сульфата, ацетата и т. д., всего свыше 70 анионов неорганических и органических кислот. Число катионов значительно меньше. Методами ионной хроматографии определяют главным образом катионы щелочных и щелочно-земельных металлов, а также органические катионы замещенных солей аммония. Определение многих других катионов оказывается ненадежным, так как они выпадают в осадок в компенсационной колонке с сильноосновной смолой. Ионная хроматография успешно применяется в анализе объектов окружающей среды (атмосферы, воды и т. д.), в клинических исследованиях и многих отраслях промышленности.</p>
<p>4. Газовая хроматография</p>	<p>- это хроматография, в которой происходит распределение компонентов анализируемой смеси между газообразной и твердой или жидкими фазами.</p>
<p>Разновидности газовой хроматографии</p>	<ul style="list-style-type: none"> •Газо-твердая хроматография (в установке используют твердый инертный пористый носитель). •Газо-жидкостная хроматография (носитель покрыт слоем жидкой фазы).
<p>Сущность метода газовой хроматографии</p>	<p>Пробу в виде пара вводят в колонку; компоненты, имеющие разную конечную растворимость в неподвижной жидкой или твердой фазе, распределяются между этой фазой и газом по закону равновесия. Элюирование осуществляется пропусканием через колонку какого-либо инертного газа, например, азота или гелия. Скорость миграции разных компонентов зависит от их способности растворяться в неподвижной жидкой или твердой фазе. Компоненты с высоким коэффициентом распределения имеют низкую скорость продвижения. Наоборот, компоненты с низкой растворимостью в жидкой или твердой фазе мигрируют быстро. Качественная идентификация компонента основана на величине промежутка времени от момента ввода пробы до момента записи вершины пика; количественные данные получают, вычисляя площадь пика.</p>

Преимущества газовой хроматографии:	<ul style="list-style-type: none"> • экспрессность; • высокая точность; • чувствительность; • автоматизация
Области применения газовой хроматографии	<p>Метод позволяет решить многие аналитические проблемы. Количественный ГХ анализ можно рассматривать как самостоятельный аналитический метод, более эффективный при разделении веществ, относящихся к одному и тому же классу (углеводороды, органические кислоты, спирты и т.д.). Этот метод незаменим в нефтехимии (бензины содержат сотни соединений, а керосины и масла — тысячи), его используют при определении пестицидов, удобрений, лекарственных препаратов, витаминов, наркотиков и др. При анализе сложных многокомпонентных смесей успешно применяют метод капиллярной хроматографии.</p> <p>Реакционную газовую хроматографию часто используют при определении содержания микроколичеств воды. Вода реагирует с гидридами металлов, с карбидом кальция или металлическим натрием и др., продукты реакции (водород, ацетилен) детектируются с высокой чувствительностью пламенно-ионизационным детектором. К парам воды этот детектор малочувствителен. Широко применяют химические превращения в анализе термически неустойчивых биологических смесей. Обычно анализируют производные аминокислот, жирных кислот, сахаров, стероидов. Для изучения высокомолекулярных соединений (олигомеры, полимеры, каучуки, смолы и т.д.) по продуктам их разложения используют пиролизную хроматографию. В этом методе испарение пробы заменяют пиролизом. Карбонаты металлов можно проанализировать по выделяющемуся диоксиду углерода при обработке их кислотами.</p> <p>ГХ используют также в препаративных целях для очистки химических препаратов, выделения индивидуальных веществ из смесей. Метод широко применяют в физико-химических исследованиях: для определения свойств адсорбентов, термодинамических характеристик адсорбции и теплот адсорбции, величин поверхности твердых тел, а также констант равновесия, коэффициентов активности и др.</p> <p>При помощи газового хроматографа, установленного на космической станции «Венера-12», был определен состав атмосферы Венеры. Газовые хроматографы устанавливают в жилых отсеках космических кораблей: ор-</p>

	<p>ганизм человека выделяет много вредных веществ, и их накопление может привести к большим неприятностям. При превышении допустимых норм вредных веществ автоматическая система хроматографа дает команду прибору, который очищает воздух.</p>
5. Распределительная хроматография	<p>- это разделение веществ вследствие их различного распределения между двумя жидкими фазами, одна из которых неподвижна, а другая - подвижна.</p>
Сущность метода распределительной хроматографии	<p>Метод распределительной хроматографии основан на различном распределении хроматографируемых веществ между двумя несмешивающимися жидкостями. При этом пористое вещество удерживает на своей поверхности только одну из жидкостей, которая служит неподвижным растворителем. Вторая жидкость, не смешивающаяся с первой, играет роль подвижного растворителя, пропускаемого через колонку с небольшой скоростью. То есть компоненты смеси перемещаются через пористую неподвижную фазу под влиянием движущейся жидкости или газа, называемых подвижной фазой.</p>
Преимущества метода распределительной хроматографии:	<ul style="list-style-type: none"> • легкость; • быстрота исполнения.
Области применения метода распределительной хроматографии:	<p>Разделения близких по свойствам органических веществ. Например, разделение многочисленных аминокислот, образующихся при гидролизе белка, разделение и определение родственных алифатических спиртов и разделение сахаров.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Разделение неорганических веществ с очень близкими химическими свойствами. Например, разделение редкоземельных металлов. • Концентрирование элементов. • Разделение цис-транс-изомеров неорганических комплексных солей • Анализ гербицидов. • Анализа объектов окружающей среды: воздуха, почвы, воды и т.д. в целях предотвращения их загрязнения.
Разновидности распределительной хроматографии:	<ol style="list-style-type: none"> 1. Хроматографическое разделение веществ в тонком слое носителя, нанесенного на пластинку, - тонкослойная хроматография (тех). 2. Бумажная распределительная хроматография. В данном методе носителем неподвижного растворителя служит очищенная от примесей фильтровальная бумага. 3. Газожидкостная распределительная хроматография. 4. Капиллярная распределительная хроматография. 5. Колоночная распределительная хроматография.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1. Общая характеристика, классификация, преимущества спектроскопического метода анализа.
2. Спектр электромагнитного излучения, основные характеристики, классификация электромагнитных волн.
3. Методы оптической спектроскопии. Атомно-эмиссионная спектроскопия.
4. Атомно-абсорбционная спектроскопия.

<p>1. Спектроскопические методы анализа</p>	<p>- это физические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируют инструментально в виде поглощения излучения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения.</p>
<p>Классификация спектроскопических методов анализа:</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Эмиссионный спектральный анализ основан на изучении спектров испускания (излучения) или эмиссионных спектров различных веществ. Разновидностью этого анализа является фотометрия пламени, основанная на измерении интенсивности излучения атомов, возбуждаемого нагреванием вещества в пламени. • Абсорбционный спектральный анализ основан на изучении спектров поглощения анализируемых веществ. Если происходит поглощение излучения атомами, то абсорбция называется атомной, а если молекулами, то - молекулярной.
<p>Виды абсорбционного спектрального анализа:</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Спектрофотометрия - учитывает поглощение анализируемым веществом света с определенной длиной волны, т.е. поглощение монохроматического излучения. 2. Фотометрический метод основан на измерении поглощения анализируемым веществом света не строго монохроматического излучения. 3. Колориметрия основана на измерении поглощения света окрашенными растворами в видимой части спектра. 4. Нефелометрия основана на измерении интенсивности света, рассеянного твердыми частицами, взвешенными в растворе, т.е. света, рассеянного суспензией. 5. Турбидиметрия основана на измерении количества света, поглощаемого неокрашенными суспензиями. <p>В зависимости от того, <u>в какой части спектра происходит поглощение или излучение</u>, различают спектроскопию в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра.</p>

Люминесцентная спектроскопия	использует свечение исследуемого объекта, возникающее под действием ультрафиолетовых лучей.
Спектроскопия	- чувствительный метод определения более 60 элементов. Его применяют для анализа многочисленных материалов, включая биологические среды, вещества растительного происхождения, цементы, стекла и природные воды. Его используют в металлургической промышленности, в геологических и астрофизических исследованиях.
Преимущества спектроскопии:	<ul style="list-style-type: none"> • Высокая чувствительность, позволяющая определять многие элементы, когда примеси их в анализируемом веществе не превышают десятитысячных долей процента. • В отличие от химических методов обычно не требует предварительного разделения анализируемого вещества на отдельные компоненты: он позволяет определять несколько элементов при их совместном присутствии. • Быстрота выполнения определений. • Для анализа требуются весьма незначительные количества вещества, иногда несколько миллиграммов.
2. Электромагнитное излучение	<p>- это вид энергии, которая распространяется со скоростью, близкой к скорости света.</p> <p>Распространение электромагнитного излучения удобнее всего представить в виде волнового процесса, характеризующегося такими параметрами, как скорость, частота, длина и амплитуда волны. Для передачи электромагнитного излучения не нужна проводящая среда.</p>
Спектры испускания	<p>Излучаемые частицы, достаточно удаленные друг от друга, ведут себя независимо одна от другой и испускают меньшее количество характерных спектральных линий (линий в спектрах электромагнитного излучения атомов, молекул и др.), чем это требуется для проведения анализа. В результате получается дискретный спектр, называемый линейчатым. Такими спектрами чаще всего обладают газы, так как молекулы в данной фазе вещества расположены на расстоянии, гораздо превышающем их собственные размеры.</p> <p>Сплошной спектр представляет собой совокупность всех частот в рассматриваемой области. При этом отдельные линии расположены так близко, что их разделение обычными способами невозможно. Непрерывные спектры излучают, во-первых, твердые и жидкие тела, в которых атомы находятся на столь малом расстоянии один от другого, что не могут вести себя независимо друг от друга, и, во-вторых, сложные молекулы с боль-</p>

	<p>шим числом близких энергетических уровней. Непрерывные спектры также наблюдаются в том случае, если изменение энергии обусловлено частицами с запасом некантованной кинетической энергии.</p> <p>Вторичным эмиссионным излучением объясняется способность к самостоятельному свечению под различными воздействиями. Если свечение прекращается сразу после исчезновения возбуждения, то такой процесс называется флуоресцентным. Спектр излучения, испускаемый при этом, называется спектром флуоресценции.</p>
Спектры поглощения	<p>Для молекул различают вращательный и колебательный спектры. Это разделение связано с тем, что энергию молекулы можно представить в виде суммы энергии, связанной с разными орбиталями внешних электронов молекул, энергии межатомных колебаний всей молекулы и энергии вращения молекулы вокруг центра тяжести. Чисто вращательный спектр поглощения (вся энергия молекулы равна энергии вращения) можно получить под действием микроволнового излучения, энергия которого меньше энергии инфракрасного излучения. В самой же инфракрасной области энергия излучения мала для электронных переходов, поэтому там наблюдается колебательная адсорбция, характеризующаяся колебательным спектром.</p>
Спектры рассеяния	<p>При облучении раствора вещества монохроматическим светом в спектре излучения, рассеянного веществом, наблюдается ряд полос излучения - рамановский спектр. Основная полоса рассеянного излучения имеет частоту, совпадающую с частотой возбуждающего излучения, и называется полосой релеевского рассеяния. Кроме нее в рамановском спектре наблюдаются и другие полосы. Их возникновение объясняется колебаниями диполей молекул, которые находятся на различных колебательных уровнях. Часть молекул при этом находится на более низком, часто - на более высоком, по сравнению с основным, колебательных уровнях. Частота излучения, создаваемого колеблющимися диполями таких молекул, отличается от частоты возбуждения на величину, равную частоте колебаний. В связи с этим в рамановском спектре появляются две симметричные относительно релеевского рассеяния полосы. Полоса с более низкой частотой имеет большую интенсивность.</p>
3. Методы оптической спектрометрии основаны на поглощении или испускании рентгеновского, видимого или ультрафиолетового излучения.	
Эмиссионные	<ul style="list-style-type: none"> • Дуговая атомная спектроскопия (в качестве источника

методы	<p>энергии, требуемой для энергетических переходов, используют электрическую дугу).</p> <ul style="list-style-type: none"> • Искровая атомная спектроскопия (в качестве источника энергии используют электрическую искру). • Пламенно-эмиссионная спектроскопия (фотометрия пламени) - в качестве источника энергии используют пламя.
Абсорбционные методы	<ul style="list-style-type: none"> • Атомно-абсорбционная спектроскопия основана на измерении поглощения света (определенной длины волны) при прохождении его через пламя, где содержится анализируемый элемент. • Непламенная атомно-абсорбционная спектроскопия основана на измерении поглощения света при прохождении его через «непламенные атомизаторы» - приборы, осуществляющие процесс распада молекул на составные части и превращения их в атомы и ионы без нагревания пламенем.
Атомно-эмиссионная спектроскопия	<p>Эмиссионный спектральный анализ основан на изучении спектров испускания (излучения) или эмиссионных спектров различных веществ.</p> <p>Эмиссионный спектральный анализ был разработан немецкими учеными Бунзеном и Кирхгофом в 1859 г. С помощью спектрального анализа они открыли элементы цезий и рубидий. В дальнейшем эмиссионная спектроскопия позволила открыть многие другие элементы.</p>
Сущность метода атомно-эмиссионной спектроскопии	<p>Эмиссионная спектроскопия требует «сжигания» пробы анализируемого вещества в пламени газовой горелки (2000 - 3000 °С), электрической дуги (5000 – 7000 °С) или высоковольтной искры (~ 7000 - 15 000 °С). При этом анализируемое вещество испаряется, диссоциирует на составляющие атомы или ионы, которые, возбуждаясь, дают эмиссионные спектры. Свет, излучаемый раскаленными газами или парами, проходя через призму спектроскопа, преломляется и разлагается на компоненты. Поэтому экспериментатор наблюдает ряд отдельных цветных линий, составляющих вместе так называемый линейчатый спектр (но не сплошной спектр, характерный для нагретых жидкостей и твердых тел). Линейчатый спектр каждого элемента характеризуется постоянными спектральными линиями, соответствующими лучам с определенной длиной волны и частотой колебаний. По наличию этих линий можно судить о присутствии того или иного элемента в анализируемом веществе.</p>

	<p>Это объясняется тем, что под действием температуры атомы способны возбуждаться и затем излучать кванты света определенной энергии, переходя при этом в исходное состояние. Частота и длина волны излученного света для каждого вида атомов своя и описывается формулой Планка:</p> $\nu = \frac{E_1 - E_2}{h} = \frac{c}{\lambda};$ $\lambda = \frac{ch}{E_1 - E_2},$ <p>где E_2 - энергия атомов в возбужденном состоянии; E_1 - энергия атомов в основном состоянии; h - постоянная Планка; ν - частота волны; λ - длина волны; c - скорость света.</p>
<p>Достоинства метода атомно-эмиссионной спектроскопии:</p>	<ul style="list-style-type: none"> • высокая чувствительность, позволяющая определять многие элементы, когда примеси их в анализируемом веществе не превышают десятитысячных долей процента; • в отличие от химических методов обычно не требует предварительного разделения анализируемого вещества на отдельные компоненты: он позволяет определять несколько элементов при их совместном присутствии; • быстрота выполнения определений; • для анализа требуются весьма незначительные количества вещества, иногда несколько миллиграммов.
<p>Область применения метода атомно-эмиссионной спектроскопии:</p>	<p>Эмиссионный спектральный анализ позволяет определять элементный количественный состав соединений. Его используют в металлургической промышленности, в геологических и астрофизических исследованиях.</p>
<p>Виды количественных методов атомно-эмиссионного анализа по способу регистрации спектров:</p>	<p>1. Визуальные методы. Наблюдая спектр с помощью спектрального прибора (спектроскоп, стилоскоп, стилометр), можно установить не только количественный состав анализируемого материала, но и оценить по яркости спектральных линий содержание элементов, так как при увеличении концентрации примеси в пробе увеличивается и интенсивность его линий. Сам факт появления линии определяемого элемента в спектре пробы уже является указанием на его количество (метод последних линий).</p> <p>Для получения количественной оценки содержания элемента примеси в пробе обрабатывают с помощью эталонов аналитические признаки: интенсивность линии определяемого металла сравнивают с рядом линий элемента основы разной интенсивности, принимаемых за</p>

	<p>условный стандарт, за шкалу интенсивностей. Затем по отработанным аналитическим признакам проводят анализ.</p> <p>Количественное определение более достоверно, если определение проводить по аналитической паре линий с помощью приборов, называемых стилометрами. В этих приборах имеются приспособления, позволяющие устанавливать рядом далеко отстоящие линии аналитической пары и ослаблять их интенсивность с помощью фотометрических клиньев. Количественный анализ проводят по аналитическим кривым, построенным по стандартным образцам.</p> <p>2. В фотографических методах спектры анализируемых и стандартных образцов снимают на фотографическую пластинку. После ее проявления, фиксирования, промывания и высушивания с помощью специальных приборов - денситометров или микрофотометров - определяют оптические плотности почернения линий аналитических пар. По результатам фотометрирования строят градуировочные графики в системе «разность оптических плотностей почернения аналитической пары - логарифм концентрации» и по ним определяют содержание элементов в анализируемых образцах.</p> <p>3. В фотоэлектрическом методе регистрации соотношения интенсивности спектральных линий определяемого элемента и элемента сравнения осуществляют с помощью квантометров. Металлическую пробу, состав которой следует определить, укрепляют в штативе, она служит одним из электродов. Между электродами с помощью генератора возбуждается электрический разряд. Спектральный прибор разлагает излучение в спектр. Аналитические линии выделяются с помощью выходных щелей, установленных в фокальной плоскости спектрального прибора. Световые потоки линий проецируются на катоды фотоэлектронных умножителей, фототоки которых отрицательно заряжают накопительные конденсаторы, и измеряются электронно-регистрирующим устройством. Выходной регистрирующий прибор выдает показания в виде логарифма отношения интенсивностей линий определяемого элемента и элемента сравнения. Аналитические графики строят в виде зависимости показания прибора от логарифма концентрации определяемого элемента в эталонах.</p>
<p>4. Сущность метода</p>	<p>В атомно-абсорбционном анализе имеют дело в основ-</p>

атомно-абсорбционной спектроскопии	<p>ном с абсорбцией резонансного излучения, представляющего собой характеристичное излучение, соответствующее переходу электрона из основного состояния на ближайший более высокий энергетический уровень. В ходе определения часть анализирующего образца переводят в атомный пар (аэрозоль) и измеряют поглощение этим паром излучения характеристичного для определяющего элемента. Атомный пар получают распыление раствора, анализирующего вещества в пламени. При этом небольшая часть атомов возбуждается пламенем, большая часть их остаётся в основном (невозбуждённом) состоянии. Возбуждённые атомы элемента, находящиеся в плазме в свободном состоянии, помещают характеристичное резонансное излучение определённой для каждого элемента длины волны. Вследствие этого оптический электрон атома переходит на более высокий энергетический уровень и одновременно пропускают через плазму, излучение ослабляется.</p>
Достоинства метода атомно-абсорбционной спектроскопии:	<ul style="list-style-type: none"> ➤ высокая селективность; ➤ достаточная чувствительность; ➤ быстрота.
Недостатки метода атомно-абсорбционной спектроскопии:	<p>высокая ошибка - 1-5 %.</p>
Аппаратура атомно-абсорбционного анализа	<p>Установки для атомно-абсорбционной спектроскопии всегда содержат разрядную трубу (т.е. лампу с полым катодом, изготовленным из определённого элемента), атомизатор, монохроматор, фотоумножитель, ускоритель переменного тока и выходной измерительный прибор. Свет от разрядной трубки, испускающей линейчатый спектр определённого элемента, пропускают через пламя горелки, в которое впрыскивают тонкий аэрозоль анестезирующего вещества. Область спектра, соответствующую расположению измеряемой резонансной линии, выделяют монохроматором. Затем излучение выделенной линии поступает на фотоускоритель или фотоэлемент. Выходной ток его усиливается в блоке и регистрируется измерительным прибором. Интенсивность резонансного излучения измеряют дважды: до распыления анализирующего образца в пламени и в момент его распыления. Разность между этими отличиями и служит мерой абсорбции, а значит, и мерой концентрации определяемого элемента. Для дисперирования излучений</p>

	<p>в монохроматах служат призмы или дифракционные решётки. Исследуют главным образом ультрафиолетовую и видимую области спектра.</p> <p>Для атомизации различных элементов используют пламя: воздух - светильный газ, воздух - пропан, воздух - водород, воздух - ацетилен, окись азота (I) - ацетилен.</p> <p>Модулирование излучения (с помощью вращающегося диска – модулятора) необходимо по тому, что иногда свечение линий исследуемого элемента в пламени оказывается более интенсивным, чем от полого катода. После модулирования излучение измеряют без помех.</p> <p>В однонулевом варианте установки принимают калибровку по стандартным растворам, которая позволяет связать отличия измерительного прибора с концентрацией присутствующего в растворе элемента.</p> <p>Двулучевые установки линии зависят от колебаний электрического напряжения. При работе двулучевым методом, излучение, идущее от отдельной трубки, разделяются на два луча, из которых только один проходит через пламя; регистрирующее устройство сравнивает интенсивности этих лучей.</p> <p>Для определения небольшого числа (одного или двух) элементов сконструирован более простой прибор, не имеющий монохроматора.</p> <p>Иногда перед определением исследуемый элемент выделяют из образца с помощью экстракции или хроматографии. Это позволяет повысить чувствительность определений в три и более раза.</p>
<p>Области применения атомно-абсорбционного анализа</p>	<p>Атомно-абсорбционный анализ - это универсальный метод определения следов большинства металлов (и некоторых неметаллов); применяется он и для определения высоких содержаний элементов.</p> <p>К настоящему времени описаны методы атомно-абсорбционного определения 76 элементов в образцах материалов различного происхождения.</p> <p>Возможность использования атомно-абсорбционной спектроскопии для определения большинства элементов периодической системы, высокая селективность и чувствительность, точность и быстрота измерений, а также доступность автоматизации определений способствовали широкому применению этого метода не только в металлургической, горной и химической промышленности, но и мало освоенных аналитиками областях: в сельском хозяйстве, экономических исследованиях, пищевой промышленности, биохимии и медицине.</p>

В агрохимической службе атомно-абсорбционный анализ используют для определения обмененных ионов натрия, калия, кальция и магния в почвах после извлечения 1М раствором хлорида аммония, а также кальция и магния после экстракции из почвы 0,5 М уксусной кислотой.

Метод используется так же в экологических исследованиях, при изучении загрязнении почв свинцом. Применяется он и при более обширных экологических исследованиях, требующих определения полного содержания минеральных веществ в почве.

В растительных материалах атомно-абсорбционным методом определяют содержание микроэлементов: цинка, меди, марганца, а также железа и магния.

В пищевых продуктах металлы могут присутствовать как в виде полезных минеральных веществ, так и в виде нежелательных токсичных элементов. Атомно-абсорбционный анализ используется для определения содержания свинца и меди в мясе и мясных продуктах, цинка, ртути и мышьяка в пищевых и кормовых продуктах, растительного происхождения. Следы металлов определяют во фруктовых соках и напитков.

Атомно-абсорбционная спектроскопия находит применение в анализе природных вод (речной и морской воды), а также промышленных сточных водах на содержание следов металлов.

БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. АНАЛИЗ КОНКРЕТНЫХ ОБЪЕКТОВ

1. Сущность биологических методов анализа.
2. Использование микроорганизмов, беспозвоночных и позвоночных в качестве индикаторных организмов.
3. Качественный и полуколичественный анализ задачи и планирование анализа.
4. Анализ объектов окружающей среды (вода, воздух, почва).

<p>1. Биологические методы анализа</p>	<p>основаны на том, что для жизнедеятельности–роста, размножения и нормального функционирования живых существ необходима среда строго определенного химического состава. При изменении этого состава, например, при исключении из среды какого-либо компонента или введение дополнительного (определяемого) соединения организм через какое-то время подает соответствующий ответный сигнал. Установление связи характера или интенсивности ответного сигнала организма с количеством введенного в среду или исключенного из среды компонента служит для его обнаружения и определения.</p> <p>Впервые биологический метод описан МГУ, кафедрой аналитической химии И.Ф. Долмановой и Т.Н. Шеховцовой, 2000г.</p> <p>Аналитическим индикатором в биологических методах являются различные живые организмы, их органы и ткани, физиологические функции. В роли индикаторного организма могут выступать микроорганизмы, беспозвоночные, позвоночные, растения.</p>
<p>Все вещества по отношению к живым организмам можно разделить на:</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. жизненно необходимые; 2. токсичные; 3. физиологически неактивные.
<p>Только в двух первых случаях можно ожидать быструю ответную реакцию организма (аналитический сигнал). Физиологически неактивные вещества могут дать отдаленный результат, или их можно перевести в активное состояние в результате реакций взаимодействия с ингибиторами или стимуляторами процессов жизнедеятельности организмов.</p> <p>От характера определяемого вещества зависит выбор индикаторного организма. Его ответный сигнал на изменение химического состава твердой, жидкой или воздушной среды может быть самым разнообразным: изменения характера поведения, интенсивности роста, метаморфоза, состава крови, биоэлектрической активности органов и тканей; нарушение функций органов пищеварения, дыхания, размножения. Обобщенным показателем эффективности действия определяемого со-</p>	

единения на индикаторный организм является выживаемость, или летальный исход.

Выбор способа регистрации ответного сигнала на заключительной стадии выполнения анализа зависит от цели анализа, механизма и степени взаимодействия определяемого вещества и индикаторного организма. Чем сложнее организм, тем больше число его жизненных функций можно использовать в качестве аналитических индикаторов, тем выше информативность биологических методов анализа. Ответный сигнал индикаторного организма на одно и то же вещество зависит от концентрации вещества: малые концентрации стимулируют процессы жизнедеятельности организма, высокие – угнетают. Повышение концентрации БАВ (биологически активного вещества) приводит к летальному исходу.

Диапазон определяемых содержаний, обнаружения соединений биологическими методами, зависит от направленности и продолжительности воздействия химического соединения на организм, t^0 и рН-среды, уровня организации индикаторного организма, его индивидуальных, возрастных, половых особенностей.

2. Использование микроорганизмов, беспозвоночных и позвоночных в качестве индикаторных организмов

При использовании в качестве индикаторных организмов микроорганизмов (бактерии, дрожжи, водоросли, плесневые грибы) наблюдают, как с изменением химического состава питательной среды изменяется динамика роста отдельной клетки, и популяции в целом и сравнивают с контрольным опытом. Интенсивность роста (размножения, угнетения) популяций оценивают оптическими или электрохимическими методами.

К широко используемым в неорганическом анализе микроорганизмам относятся плесневые грибы. Их используют как аналитические индикаторы при анализе почв на содержание элементов цинка, меди, марганца, железа, Мо, Р, С, N, S.

Ростовые реакции микроорганизмов, изменяющиеся под действием различных химических соединений, применяют в анализе природных и сточных вод. С использованием бактерий и дрожжей разработан диффузионный метод обнаружения в сточных водах фенолов, нефтепродуктов, фосфорорганических соединений.

Билюминесцентный метод определения

содержания АТФ в живых клетках используются для экспресс-определения антибиотиков в крови, микробных бактерий в моче, изучения повреждения клеточных мембран и др. биохимических анализах и исследованиях.

Высокой чувствительностью определение БАВ отличается билюминесцентный метод, основанный на реакции окисления кислородом воздуха субстрата люциферина, образованный ферментами люциферазами, выделенными из разных видов морских светящихся бактерий и жуков-светлячков. Для протекания данной реакции необходима АТФ, которая участвует в реакциях в организме, являясь

	аккумулятором энергии и ее источником для самых разных процессов, протекающих в живой клетке.
Применение микроорганизмов:	<p>1. при контроле биологических процессов промышленного производства антибиотиков, витаминов, аминокислот;</p> <p>2. концентрирование и выделение микроэлементов из разбавленных растворов (потребляя и усваивая микроэлементы в процессе жизнедеятельности, микроорганизмы могут селективно накапливать некоторые из них в своих клетках, очищая при этом питательные растворы от примесей (плесневые грибы осаждают золото из хлоридных растворов).</p>
Применение беспозвоночных	<p>Ответным сигналом беспозвоночных–простейших – на изменение химического состава среды является раздражение, приводящее к изменениям двигательных реакций, скорость размножения, характер питания, и др.</p> <p>С помощью инфузорий возможно определение ионов тяжелых металлов, но не пригодны для определения анионов. Скорость движений инфузорий повышается при введении в среду их обитания микроколичеств этанола, сахарозы, уксусной кислоты, CaCl_2 и NH_4OH, а добавление BaCl_2 замедляет движение клеток. Элементоорганические соединения при определенных концентрациях могут действовать как стимуляторы их размножения.</p>
Применение водных беспозвоночных и позвоночных	<p>Водных беспозвоночных - ракообразных (рачки, дафнии) применяют для оценки санитарно-гигиенического состояния вод. В качестве аналитического сигнала используют физиологические показатели: выживаемость, частоту движения ножек, период сокращения сердца (у дафней), окраску тел погибших организмов.</p> <p>Регистрацию изменения скорости и траектории движения насекомых, личинок комаров, выживаемость организмов используют для определения остаточных количеств пестицидов в воде, экстрактах из почв, растительных и животных тканях.</p> <p>Наблюдение под микроскопом формы и скорости движения червей, фиксирование продолжительности их жизни позволяют определять кол-во ионов металлов.</p> <p>Классическими индикаторными организмами, широко используемыми для решения медико-биологических проблем, являлись <u>амфибии</u>. На изолированных органах и тканях лягушки, либо на всем организме проверяется физиологическая активность фармацевтических препаратов. Биопотенциал нервной ткани можно использовать в качестве индикатора для определения концентрации кислот и щелочей, некоторых тяжелых металлов.</p>

<p>Значение биологических методов анализа</p>	<p>Биологические методы анализа, основанные на использовании в качестве аналитического сигнала специфических отклонений индикаторных организмов от нормы, позволяют:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. с высокой чувствительностью определять широкий круг неорганических и органических физиологически активных соединений, что важно при анализе объектов окружающей среды; 2. упростить и сократить время анализа, оценивая степень загрязнения объекта и целесообразность его дальнейшего детального химического анализа; 3. позволяют решить ряд задач, не решаемых химическими или физическими методами (например, определить общую токсичность анализируемого объекта природной или сточной воды).
<p>3. Анализ конкретного объекта</p>	<p>- это задача сложная, требующая знаний преимуществ и ограничений разных доступных методов анализа. Трудность анализа реальных объектов обусловлена прежде всего сложностью и разнообразием их природы и состава</p>
<p>Классификация объектов анализа:</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1) по агрегатному состоянию; 2) по химической природе (неорганические, органические, биологические); 3) по происхождению объекта; 4) по степени распространённости объекта и его важность; 5) анализ металлов и сплавов; 6) чистых веществ; 7) минерального сырья; 8) объектов окружающей среды.
<p>Для проведения анализа необходимо руководствоваться задачами:</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1) выбрать объект исследования; 2) необходимо определить полный или частичный анализ будет проводиться; 3) определяются ли главные и побочные компоненты или следы; 4) каково число проб и есть ли возможность повторения определений; 5) какова требуемая точность (полуколичественные определения или точный анализ); 6) затраты времени (единичный, экспресс-метод). 7) ожидаемая стоимость анализа. 8) оценить физические и химические свойства пробы. 9) присутствуют или отсутствуют мешающие компоненты.
<p>Планирование анализа начинают с изучения литературы по общим вопросам ана-</p>	

литическая химия и анализу материалов данного вида. На основании литературных данных с учётом целей анализа и условий начинают путь решения задачи.

На первом этапе анализа предварительные сведения об общем состоянии пробы можно получить, рассмотрев происхождение материала. Для этого необходимо провести частичный или полный качественный анализ.

Качественное обнаружение отличается от количественного степенью точности, меньшим объёмом информации и рабочими методиками. При качественном обнаружении ответ должен быть «да» или «нет».

При качественном обнаружении ставят три задачи:

- 1) Определение полного состава образца;
- 2) Определение примесей в образце;
- 3) Определение наличия какого-либо компонента.

Для выполнения этих задач используют химические методы анализа или физико-химические методы.

Многие методы качественного анализа позволяют путем сравнения, получить полукачественную информацию о содержании обнаруженного компонента (отношение компонента к главной составной части; побочной части; следам).

Особым разделом аналитической химии является качественный анализ- разделение и идентификация отдельных фаз гетерогенной системы. Объекты исследования в фазовом анализе являются металлы, сплавы, минералы, руды. Определяют состав неметаллических включений в металлах, изучают распределение элементов в сплавах.

Задача фазового анализа состоит в разделении фаз; существуют физические и химические методы разделения. В основе физических методов положены магнитные и электрические свойства фаз, ρ . Например, после измельчения пробы зерна можно разделить по плотности, используя жидкость с подходящей плотностью (K_2HgY_4 , $BaHgY_4$). Применяют флотационное разделение с помощью фотореагентов, поверхностно-активных веществ.

Химические методы разделения фаз основаны на термодинамике, кинетике, которые обеспечивают разделение прочно сформировавшихся минералов.

4. Анализ объектов окружающей среды

Химический состав атмосферы, природных вод, почв формируются за счет естественных, антропогенных факторов, в результате поступления загрязнений и связанных с ними химических превращений. Выбросу в биосферу превышают её естественные возможности к самоочищению и приводят к тому, что в почвах, природных водах, в приземном слое воздуха, флоре, фауне возрастает содержание токсичных элементов (Cd, Hg, Pb, Se). Загрязнение является результатом неполного и нерационального использования добываемых природных богатств и продуктов промышленного производства, несовершенства технологии. Многие химические производства поставляют

	<p>вредные жидкие и газообразные отходы. Источником загрязнения воздуха свинцом служит тетраэтилсвинец, добавляемый в бензин. Особое беспокойство вызывают загрязнители-нефтепродукты, моющие средства, пестициды, удобрения.</p>
<p>Воздух:</p>	<p>в воздухе загрязняющие компоненты могут находиться в виде газов (NO, NO₂, CO, SO), паров и аэрозолей (туман, дым, пыль). Иногда одно и то же вещество может находиться одновременно в виде паров и аэрозолей. Многие примеси в газообразном виде, преобразуются в аэрозольные частицы под действием солнечных лучей. Например, фотохимическим путем диоксид серы переходит в серную кислоту и сульфаты.</p> <p>Для контроля состава воздуха используют автоматические газоанализаторы. Промышленностью выпускаются приборы для анализа кислорода, водорода, оксида углерода, аммиака, этилена и др.</p> <p>Отбор проб воздуха осуществляют в жидкие поглотительные растворы и на зерненные сорбенты; кремнезем, активный уголь, сорбенты полимерные.</p> <p>Для извлечения веществ из воздуха в виде аэрозоля используют фильтры-бумажные, мембранные, стеклянные.</p> <p>При отборе из воздуха реакционно-активных соединений применяют концентрирование и охлаждение примесей. Например, чтобы извлечь свинец из воздуха проводят фильтрацию в ловушку и замораживают. Для разделения аэрозолей по частицам различных размеров используют пробоотборники, состоящие из нескольких секций с фильтрами, через которые проходит воздух с различными скоростями.</p> <p>Атмосферную пыль выделяют из воздуха методами электростатического и ударного осаждения.</p> <p>Определяют вещества различными инструментальными методами: хроматографическими, атомно-эмиссионным, электро-химическими, хромато-масс-спектрометрией.</p>
<p>Природные и сточные воды:</p>	<p>В природных и сточных водах содержится большое разнообразие неорганических, органических веществ и техногенного происхождения.</p> <p>Вода содержит эти вещества в виде растворов, (коллоидного, эмульсии, суспензии). Особое значение приобретает изучение состояния тяжелых металлов в воде, нефтепродуктов, фенолов, пестицидов, присутствующих в бытовых сточных водах и производственных стоках.</p> <p>Способы отбора пробы воды зависит от цели, которая ставится перед аналитиком. Для хранения воды исполь-</p>

	<p>зуют посуду из боросиликатного стекла (пирекс) или из полиэтилена. Анализ воды проводят сразу или в течение 12 часов после отбора пробы.</p> <p>Качество воды оценивают по показателям: цвет, прозрачность, запах, пенистость, кислотность, щелочность, общее содержание азота, углерода, серы, химическое и биологическое потребление кислорода, объем грубодисперсной фазы.</p> <p>Для определения общего содержания серы ее окисляют до сульфат-ионов и определяют гравиметрическим или титриметрическим методами. Тяжелые металлы определяют методами атомно-абсорбционной спектроскопии и фотометрии.</p> <p>При анализе природных и сточных вод на содержание микроэлементов проводят концентрирование, разделение, испарение, экстракцию, соосаждение.</p> <p>Определения органических веществ в водах проводят по двум направлениям.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Предварительное концентрирование, сопровождаемое разделением веществ по их динамическим и физическим свойствам, применяют различные виды хроматографии. 2. Выделение из воды органических веществ при одновременном их разделении на группы соединений, связанных друг с другом общностью физических или химических свойств. Например, для определения пестицидов используют методы газожидкостной и тонкослойной хроматографии. Амины определяют фотометрическим методом.
<p>Почва:</p>	<p>По абсолютному содержанию в почвах элементы могут быть объединены в три группы:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Макроэлементы, составляют в сумме 80-90% массы почвы (Al, Ca, Fe, Mg, K, Na, C). 2. Промежуточные элементы (Ti, N, P, S, H) их содержание в почвах выражается сотыми и десятичными долями процентов. 3. Микро и ультрамикроэлементы (биологически активные B, Cu, Mn, Y, Mo, Zn, содержатся в почвах в количестве $n \cdot 10^{-10} \%$) <p>Для определения содержания элементов проводят разложением образца кислотами (H_2SO_4, HNO_3, HCl, HF), или щелочами и последующем определении элементов в растворах химическими и инструментальными методами.</p> <p>Набор входящих в состав почв органических веществ велик. Различают специфические органические соединения – это ВМС кислотой природы (гумусовые вещества).</p> <p>Неспецифические органические вещества это - лигнин</p>

	<p>дубильные вещества, пигменты, липиды, углеводы, азотосодержащие соединения, т.е. те, которые присутствуют в свободном виде.</p> <p>Молекулярный и структурно-групповой анализ органических веществ осуществляется методами молекулярной абсорбционной спектроскопии, хроматографии, масс-спектрометрией, гельфильтрацией, электронной микроскопией.</p> <p>Полный анализ почвенных растворов основан на определении активности ионов и соединений и учета всех видов форм, в которых они находятся в растворах, поэтому используют ионоселективные электроды. Концентрацию щелочных и щелочно-земельных элементов определяют методом фотометрии пламени: для определения большой группы элементов-метод атомно-абсорбционной спектроскопии.</p> <p>Существует общегосударственная система наблюдений и контроль за состоянием и уровнем загрязнений природной среды. Это почвенный мониторинг, обеспечивает комплексный контроль за состоянием почвы с помощью наземных наблюдений и аэрокосмоса.</p>
<p>Значение анализа конкретных объектов:</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Для проведения анализа конкретного объекта необходимо руководствоваться определенными задачами. 2. Планирование анализа начинают с изучения литературы по общим вопросам аналитической химии и анализу материалов данного вида. 3. Предварительные сведения об общем составе пробы можно получить при проведении качественного анализа. 4. Задачами контроля за состоянием воздуха, воды, почв - являются наблюдение, оценка, прогноз изменений их состава.

**ПРИМЕРНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ
К КОНТРОЛЬНЫМ ТОЧКАМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ»**

I. Раздел «Качественный анализ»

1. Задача качественного анализа. Аналитические реакции. Аналитический сигнал. Сущность качественного анализа. Привести примеры.
2. На чем основано деление четвертой аналитической группы на две подгруппы. Привести реакции осаждения серебра.
3. Аналитические реакции, проводимые «сухим» и «мокрым» путем, привести пример. Что обнаруживают аналитические реакции при анализе раствора.
4. Качественная реакция на катион аммония с реактивом Несслера.
5. Специфические аналитические реакции, привести примеры.
6. Качественная реакция на катион магния с гидрофосфатом натрия в присутствии гидроксида аммония.
7. Селективные аналитические реакции, привести пример.
8. Качественная реакция на катион калия.
9. Аналитические реакции обнаружения ионов и аналитические реакции отделения ионов, привести примеры.
10. Качественная реакция на катион кальция.
11. Условия проведения аналитической реакции на примере реакции катиона натрия.
12. Качественная реакция на катион бария с бихроматом калия.
13. Дробный ход анализа. Привести примеры реакций на катионы железа (II), железа (III), марганца (II).
14. Качественная реакция на катион свинца (II) с иодидом калия.
15. Систематический ход анализа. Составить последовательность действий в ходе анализа смеси катионов первой группы и обосновать ее.
16. Качественная реакция на катион железа (III).
17. Групповой реагент, на чем основано его действие? Привести пример отделения третьей аналитической группы катионов от второй.
18. Качественная реакция на катион железа (II).
19. Основное требование к реакциям отделения ионов (на примере осаждения второй группы катионов), объясните условия осаждения.
20. Качественная реакция на катион марганца с гипохлоритом натрия.
21. Классификация катионов на четыре аналитические группы. Указать групповые реагенты.
22. Качественная реакция на катион меди (II) с гидроксидом аммония.

23. Классификация анионов на три аналитические группы, указать групповые реагенты.

24. Качественная реакция на катион ртути (II) с медью.

25. Почему при обнаружении катиона бария бихроматом калия получается осадок хромата бария? Составить уравнения реакций.

26. На чем основано отделение катионов железа (II), железа (III), марганца (II) от алюминия и цинка. Привести реакции.

27. Почему при осаждении третьей аналитической группы сульфидом аммония в присутствии гидроксида аммония, алюминий осаждается в виде гидроксида, а не в виде сульфида? Привести реакции осаждения третьей аналитической группы катионов.

28. Общая характеристика катионов четвертой аналитической группы, их биологическая роль.

29. Почему для осаждения катионов четвертой аналитической группы используем сероводородную кислоту, а не сульфид аммония? Привести реакции осаждения катионов четвертой аналитической группы.

30. Общая характеристика катионов третьей аналитической группы, их биологическая роль.

II. Раздел «Количественный анализ»

1. Задача количественного анализа, классификация методов (дать определения). Средняя проба для анализа, навеска вещества для анализа.

2. Химическая посуда. Химические методы анализа, их классификация, дать определения.

3. Классификация химических методов анализа: гравиметрические и титриметрические.

4. Сущность гравиметрического метода анализа. Достоинства и недостатки.

5. Условия, которые необходимо соблюдать при осаждении осадков.

6. Требования к осаждаемой и весовой форме осадка.

7. Зависимость точности гравиметрического анализа от величины навески анализируемого вещества.

8. Стадии, которыми характеризуется процесс образования осадков.

9. Условия получения крупнокристаллических осадков.

10. Условия получения аморфных осадков.

11. Влияние порядка приливания раствора осадителя и скорости осаждения осадка.

12. Соосаждение и виды соосаждения.

13. Способы снижения эффекта соосаждения.

14. Правила фильтрования и промывания осадков.
15. Сущность титриметрического анализа. Достоинства и недостатки метода.
16. Типы химических реакций, используемых в титриметрическом анализе.
17. Требования к реакциям в титриметрическом анализе.
18. Определения: эквивалент, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента. Форма записи.
19. Определения: количество вещества, понятие «моль», молярная масса вещества.
20. Расчет количества эквивалентов в реакциях нейтрализации, окисления - восстановления, осаждения и комплексообразования.
21. Способы выражения концентраций, используемых в количественном анализе.
22. Молярная концентрации вещества, пересчет на молярную концентрацию эквивалента и массовую концентрацию.
23. Молярная концентрация эквивалента вещества (нормальная), пересчет на молярную и массовую концентрации вещества.
24. Массовые концентрации: титр рабочего раствора, условный титр рабочего раствора, титр по определяемому веществу, %, г/дм³, ppm.
25. Формулы расчета количества эквивалентов, исходя из различных способов выражения концентраций и массы вещества.
26. Способы приготовления стандартных растворов.
27. Установка концентрации растворов. Использование установочных веществ.
28. Требования, предъявляемые к установочным веществам.
29. Установочные вещества в реакциях нейтрализации, окисления - восстановления, комплексообразования, осаждения. Написание реакций взаимодействия установочных веществ с определяемым веществом.
30. Приемы титрования в титриметрическом методе анализа.
31. Формулировка и запись закона эквивалентности.
32. Условия применения и осуществления прямого метода титрования. Формула для расчета количества вещества.
33. Условия применения и осуществления метода обратного титрования (титрование по остатку). Формула для расчета количества вещества.
34. Метод отдельных навесок и метод пипетирования, аликвотная доля, фактор аликвотности.
35. Физико-химические методы анализа, их классификация (дать определения)

36. Потенциометрические методы анализа; используемые приборы. Сущность потенциометрического титрования, определение конца, расчетная формула для определения нормальной концентрации и титра исследуемого раствора.

37. Фотоэлектроколориметрия, сущность метода, стандартные растворы. Последовательность операции в ходе анализа (на примере определения Cu). Используемые приборы.

38. Кондуктометрия. Сущность кондуктометрического титрования. Расчетная формула для определения нормальной концентрации и титра исследуемого раствора.

39. Определение объема раствора, пошедшего на титрование в методах потенциометрического и кондуктометрического титрования.

40. Колоночная адсорбционная хроматография. Качественная и количественная идентификация разделяемых веществ.

41. Тонкослойная хроматография. Сущность метода, аппаратное оформление. Установление химической природы и количества компонентов.

42. Распределительная хроматография. Сущность метода, аппаратное оформление. Бумажная хроматография. Установление химической природы и количества компонентов.

43. Классификация, назначение и основы метода газовой хроматографии. Принципиальная схема газового хроматографа и техника выполнения анализа.

44. Представить закон Бугера-Ламберта-Бера в линейном и степенном виде. Аддитивность оптической плотности. Связь оптической плотности с пропусканием. Молярный коэффициент поглощения. Ограничения и условия применимости закона.

45. Описать метод атомно - абсорбционной спектроскопии. Перечислить способы атомизации вещества. Электротермическая атомизация. Пламенно-эмиссионная спектроскопия. Различие между атомно - абсорбционной и пламенно-эмиссионной. Преимущества и недостатки методов.

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ
И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ»**

а) о сновная литература:

1. ЭБС "Znanium": Давыдов, Ю.П. Основы радиохимии [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Ю.П. Давыдов. – Минск: Вышэйшая школа, 2014. – 317 с.: ил.
2. ЭБС "Znanium": Жебентяев, А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа : учеб. пособие / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть ; А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. - 2-е изд. стер. - Москва, Минск : ИНФРА-М : Новое знание, 2014. - 542 с. - (Гр. республики Беларусь).
3. Павлов, Н. Н. Общая и неорганическая химия: учебник для техн. и химико-технол. направлений подготовки бакалавров и магистров / Н. Н. Павлов. - 3-е изд., испр, и доп. - СПб. : Лань, 2011. - 496 с.: ил. - (Гр. УМО).

б) д ополнительная литература:

1. Шипуля, А. Н. Химия: учеб. пособие для бакалавров по агр. направлениям / А. Н. Шипуля, Л. Н. Некольченко, Ю. А. Безгина ; СтГАУ. - Ставрополь: Параграф, 2011. - 164 с. - (Гр. УМО).
2. БД «Труды ученых СтГАУ»: Неорганическая химия [электронный полный текст] : электронный учебник / сост. Е.С. Романенко, Е.В. Дергунова, Е.В. Волосова, Н.Н. Францева; СтГАУ. – Ставрополь, 2012. – 118 МБ.
3. БД Труды Ученых СТГАУ Аналитическая химия [электронный полный текст] : электронный учебник / сост.: Е. С. Романенко, Е. В. Дергунова, Е. В. Волосова, Н. Н. Францева ; СтГАУ. - Ставрополь, 2012. - 118 МБ.
4. ЭБС «Издательства «Лань»: Кусакина, Н. А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учеб. пособие/ Новосиб. гос. аграр. ун-т; Н. А. Кусакина, Т. И. Бокова, Г. П. Юсупова. – Новосибирск, 2010. – 118 с.
5. Современное естествознание: энциклопедия Т.10.Современные технологии / Гл. ред. В.Н. Сойфер. - М.: Магистр-пресс, 2001. – 272 с.
6. Саргаев, П. М. Неорганическая химия : учеб. пособие для студентов вузов по специальности 310800 "Ветеринария" / П. М. Саргаев. - М. : КолосС, 2005. - 271 с. - (Учебники и учебные пособия для студентов вузов. Гр. МСХ РФ).
7. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия : учебник для студентов химико-технол. специальностей вузов / Н. С. Ахметов. - 7-е изд., стер. - М. : Высш. шк., 2006. - 743 с. : ил. - (Гр.).
8. Цитович, И. К. Курс аналитической химии : учебник / И. К. Цитович. - 8-е изд., стер. - СПб. : Лань, 2004. - 496 с. : ил.

9. Физико-химические методы анализа: спектроскопия и хроматография: Учебное пособие / Е.В. Дергунова, А.Н. Шипуля, Е.С. Романенко, О.А. Оганесова, - Ставрополь: ИПЦ «Параграф», 2009. – 100 с.

10. Аналитическая химия (качественный анализ): Рабочая тетрадь / Романенко Е.С., Дергунова Е.В., Францева Н.Н., Волосова Е.В., - Ставрополь: ИПЦ «Параграф», 2012. – 60 с.

11. ЭБС «Лань»: Успехи в химии и химической технологии (периодическое издание).

12. ЭБС «Лань»: Известия ТулГУ. Естественные науки (периодическое издание).

13. Химия в РОССИИ (периодическое издание).

14. Химия и жизнь XXI (периодическое издание).

15. Валова (Копылова) В.Д. Паршина Е.И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа [Электронный ресурс]: практикум. - Электрон. текстовые данные. - М.: Дашков и К, 2015. - 199 с. - Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/10905>.— ЭБС «IPRbooks».

в) перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины «Аналитическая химия»

1. <http://www.chef.ac.uk/chemistry/chemistry-www-sites.html> (Директория по химии Web).

2. <http://www.hackberry.chem.niu.edu:70/0/webpage.html> (Химия в Интернете. Химические ресурсы).

3. <http://www.osc.edu/chemistry.html> (Архив по вычислительной химии (CCL)).

**РЕКОМЕНДУЕМЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ТЕМ РЕФЕРАТОВ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ»**

1. Адсорбционные индикаторы.
2. Анализ веществ растительного и животного происхождения.
3. Анализ полимерных материалов.
4. Аналитическая служба как система.
5. Индикаторные реакции и индикаторные вещества в кинетических методах анализа.
6. Использование неводных растворителей в химическом анализе.
7. Капельный анализ: современные варианты.
8. Мембранные методы разделения.
9. Методы разложения проб минеральной и органической природы.
10. Модифицированные и иммобилизованные аналитические реагенты.
11. Оптимизация методов первичной обработки и хранения проб.
12. Планирование и оптимизация эксперимента.
13. Проблемы анализа веществ высокой чистоты.
14. Проблемы оптимизации чувствительности и селективности в титриметрическом анализе.
15. Разделение и концентрирование на основе процессов химического осаждения и соосаждения.
16. Разделение методами отгонки и дистилляции.
17. Современные методы исследования комплексообразования в гомогенных и гетерофазных системах.
18. Сорбционные методы концентрирования веществ.
19. Статистика в аналитической химии.
20. Термогравиметрия как метод химического анализа и метод исследования веществ.
21. Ферментативные и иммунохимические методы анализа.
22. Флуоресцентные и хемилюминесцентные индикаторы.
23. Функции кислотности веществ. Твердые кислоты и основания.
24. Хелатные комплексы в химическом анализе.
25. Химические методы в анализе лекарственных препаратов.
26. Экстракционные методы разделения и концентрирования.
27. Электрогравиметрические методы анализа.
28. Электромиграционные методы разделения.
29. Электрохимические методы разделения и концентрирования.
30. Эффекты ионной силы и побочных реакций в химическом равновесии.

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ РЕФЕРАТА

Реферат включает: подготовку реферата (**обязательно**), доклада и презентации (**по желанию**) по теме реферата.

Реферат пишется от руки на одной стороне белой бумаги формата А4. Общий объем реферата должен составлять не менее 30 страниц.

При оформлении текста реферата следует учитывать, что открывается работа **титulyным листом**.

Титульный лист реферата кроме названия реферата должен содержать сведения об учреждении образования, факультете, кафедре и дисциплине, по которой выполнен реферат. На титульном листе указывают фамилию, курс, группу исполнителя, фамилию преподавателя дисциплины, а также место и год выполнения работы (**приложение б**).

Главный критерий качества работы – полнота и комплексность освещения темы. Каждый раздел работы должен начинаться с соответствующего заголовка по оглавлению с нумерацией каждой страницы. **Реферат, не соответствующий указанным требованиям, возвращается на доработку.**

Оформленный реферат должен быть сброшюрован. В конце реферата ставится дата окончания работы и подпись.

Преподаватель принимает у студента реферат **в строго определенный срок** (устанавливается индивидуально для каждого направления подготовки).

За правильно оформленный реферат преподаватель выставляет студенту **10 баллов** к рейтингу в БРС.

Примерная структура реферата

- Титульный лист.
- Оглавление (содержание работы).
- Введение. Здесь формируются цели и задачи работы, обосновываются актуальность и практическая значимость темы.
- Основные разделы работы. Реферат содержит два, три и более раздела по основному вопросу выбранной темы. Каждый раздел начинается с заголовка, указанного в содержании с порядковым номером раздела. В конце каждого раздела делается краткий вывод.
- Заключение. В нем формулируются выводы, предложения или рекомендации.
- Литература. В алфавитном порядке перечисляются источники, нормативные акты, официальные статистические сборники и публикации, монографии, статьи, периодические издания (**список литературы предоставляется в печатном виде**).

**РЕКОМЕНДУЕМЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ
ИТОГОВОГО КОНТРОЛЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ»**

1. Предмет, задачи, значение аналитической химии. Классификация методов анализа.
2. Отбор и подготовка пробы к анализу
3. Метрологические характеристики методик анализа.
4. Скорость реакций в химическом анализе. Быстрые и медленные реакции. Скорость определяющая стадия. Факторы, влияющие на скорость. Управление реакциями и процессами в аналитической химии.
5. Реакции кислотно-основного взаимодействия. Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда-Лоури. Электронная теория Льюиса. Теория Усановича и др. Кислотно-основные свойства растворителя.
6. Константы кислотности и основности, ионное произведение растворимости. Равновесие в водных растворах кислот и оснований, расчет рН растворов. Величина рН как условие проведения аналитических реакций.
7. Буферные растворы, их использование в аналитической химии.
8. Кислотно-основные индикаторы. Теория индикаторов. Интервал перехода окраски индикатора.
9. Гидролиз солей, его роль в анализе. Факторы, влияющие на глубину протекания гидролитических реакций.
10. Свойства комплексных соединений, используемых в аналитической химии. Использование комплексообразования для определения, маскирования ионов, для растворения осадков, для измерения потенциала. Особенности комплексообразования органических веществ.
11. Основные направления использования органических реагентов в химическом анализе, наиболее распространенные химические реагенты. Комплексоны. Общие свойства комплексанатов. Использование комплексона III.
12. Основные неорганические и органические окислители и восстановители, используемые в анализе. Окислительно-восстановительные потенциалы и направление ОВР. Количественная характеристика полноты протекания ОВР.
13. Скорость и механизм протекания реакций окисления-восстановления. Редокс индикаторы. Использование реакций окисления-восстановления.
14. Осадки и их свойства. Кристаллические и аморфные осадки. Свойства осадков и причины их загрязнения: соосаждение, адсорбция, окклюзия. Фракционное осаждение. Условия получения чистых осадков.

15. Произведение растворимости, произведение активностей и растворимость электролита. Правила произведения растворимости. Условия выпадений осадков.
16. Полнота осаждения и факторы, влияющие на полноту осаждения: влияние одноименных ионов.
17. Задача качественного анализа. Аналитические реакции, привести примеры. Сущность качественного анализа.
18. Аналитические реакции, проводимые «сухим» и «мокрым» путем, привести примеры.
19. Специфические аналитические реакции, привести примеры.
20. Селективные аналитические реакции, пример.
21. Условия проведения аналитической реакции на примере катиона натрия.
22. Систематический ход анализа. Составить последовательность действий в ходе анализа смеси катионов I группы и обосновать ее.
23. Аналитические реакции обнаружения ионов и аналитические реакции отделения ионов, привести примеры.
24. Дробный ход анализа. Привести примеры реакций на катионы железа (II), железа (III), марганца (II).
25. Групповой реагент, на чем основано его действие? Привести примеры отделения III группы от II-ой.
26. Классификация катионов на четыре аналитической группы, указать групповые реагенты.
27. Общая характеристика катионов III-ей группы, их биологическая роль.
28. Общая характеристика катионов IV-ой группы, их биологическая роль. Классификация анионов на три аналитические группы, указать групповые реагенты.
29. Основные понятия и методы количественного анализа.
30. Гравиметрический метод анализа. Классификация химических методов анализа. Сущность гравиметрического анализа. Область применения.
31. Операции гравиметрического анализа: отбор средней пробы, перекристаллизация, взятие навески вещества, растворение анализируемого вещества, осаждение, фильтрование, соосаждение, промывание осадка, высушивание и прокаливание осадка.
32. Титриметрический анализ: классификация методов, сущность методов, измерительная посуда. Способы выражения состава растворов и вычисление в различных методах титриметрического анализа.
33. Основные понятия: титрование, точка эквивалентности, конец титрования, стандартные и стандартизированные растворы. Первичные стандарты и требования, предъявляемые к ним. Фиксаналы. Точность титриметрического

анализа. Источники погрешностей.

34. Кислотно-основное титрование. Сущность метода.

35. Физико-химические методы анализа. Классификация методов.

36. Сущность фотометрического анализа. Фотоколориметрические методы. Сущность колориметрического анализа. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Оптическая плотность раствора.

37. Устройство ФЭК-56 М. Применение фотометрического анализа.

38. Потенциометрический метод анализа. Сущность метода. Область его применения.

39. Гальванический элемент. Индикаторный электрод. Электрод сравнения. ЭДС гальванического элемента.

40. Методы потенциометрического анализа. Потенциометрические методы определения концентрации водородных ионов. РН-метр.

41. Потенциометрическое титрование. Кривые потенциометрического титрования с использованием реакций нейтрализации. Способы нахождения конечной точки титрования.

42. Кондуктометрический метод анализа. Сущность метода, область его применения, преимущества. Электропроводность растворов электролитов.

Кондуктометрическое титрование. Кривая кондуктометрического титрования. Определение конечной точки титрования.

43. Сущность хроматографического анализа.

44. Классификация методов хроматографического анализа. Методы получения хроматограмм. Типы стационарных и подвижных фаз.

45. Ионообменная хроматография.

46. Газовая хроматография

47. Распределительная хроматография.

48. Применение хроматографии для определения и разделения неорганических и органических веществ.

49. Спектроскопические методы анализа. Общая характеристика метода. Классификация.

50. Основные методы рентгеноспектральноэмиссионного анализа. Пределы обнаружения в методах рентгеноспектрального анализа.

51. Качественный и количественный рентгеноспектральный анализ.

52. Методы оптической спектрометрии: атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, атомно-флуоресцентный.

53. Биологические методы анализа Аналитические индикаторы в биологических методах анализа.

54. Микроорганизмы как аналитические индикаторы.

55. Анализ органических и биологических объектов.

2. Таблица растворимости кислот, оснований и солей в воде

		Катионы																					
Анионы	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺	
OH ⁻		Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	-	Н	Н	Н	Н
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	М	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	М	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	М	-
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	-	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	-	-	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	-	-
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	М	Р	Н	Р	Р
PO ₄ ³⁻	Р	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	-	-	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	-	-
SiO ₃ ²⁻	Н	Р	Р	Р	-	Н	Н	Н	Н	-	Н	Н	-	-	Н	Н	-	-	-	-	Н	-	Н
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р

Электрохимический ряд напряжения металлов

Li... Rb... K... Ba... Sr... Ca... Na... Mg... Al... Mn... Zn... Cr... Fe...
Cd... Co... Ni... Sn... Pb... H... Sb... Bi... Cu... Hg... Ag... Pd... Pt... Au

3. Сульфидная классификация катионов и анионов

Аналитическая группа	Катионы, составляющие группу	Групповой реагент	Характеристика группы
I	NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и др.	Группового реагента нет	Карбонаты, сульфиды растворимы в воде
II	Ca^{2+} , Ba^{2+} и др. ²⁺	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Карбонаты не растворимы в воде, сульфиды растворимы в воде
III	Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} и др.	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Сульфиды не растворимы в воде, но растворимы в разбавленных кислотах. Карбонаты не растворимы в воде
IV	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} и др. По растворимости хлоридов IV группа делится на две подгруппы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} - подгруппа серебра Cu^{2+} , Hg^{2+} - подгруппа меди.	H_2S в присутствии HCl	Сульфиды не растворимы в воде и не растворимы в разбавленных кислотах. 1-я подгруппа - хлориды не растворимы в воде; 2-я подгруппа - хлориды растворимы в воде.

Ход анализа смеси катионов всех четырех групп начинают с отделения четвертой группы с последующим ее анализом, затем отделение третьей, второй групп и остается первая группа.

Аналитическая группа	Анионы, составляющие группу	Групповой реагент	Характеристики группы
I	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и др.	BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде	Соли бария не растворимы в воде, но растворяются в разбавленных кислотах, исключение составляет BaSO_4 .
II	Cl^- , Br^- , I^- и др.	AgNO_3 в присутствии HNO_3	Соли серебра не растворимы в воде и в HNO_3 .
III	NO_3^- и др.	Группового реагента нет	Соли бария и серебра растворимы в воде.

4. Таблица изменения окраски индикаторов

Изменение окраски индикаторов в зависимости от среды			
<i>Название индикатора</i>	<i>В нейтральной среде</i>	<i>В щелочной среде</i>	<i>В кислотной среде</i>
Лакмус	Фиолетовый	Синий	Красный
МетилОранж	Оранжевый	Желтый	Красно-розовый
Фенолфталеин	Бесцветный	Малиновый	Бесцветный

5. Молекулярные массы неорганических соединений

Молекулярные массы неорганических соединений

Ионы	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Pb ²⁺
O ²⁻	—	—	62	94	153	56	40	102	152	72	160	71	81	80	232	223
OH ⁻	18	35	40	56	171	74	58	78	103	90	107	89	99	98	125	241
Cl ⁻	36,5	53,5	58,5	74,5	208	111	95	138,5	158,5	127	162,5	126	136	135	143,5	278
Br ⁻	81	98	103	119	297	200	184	267	292	216	296	215	225	224	188	367
I ⁻	128	145	150	166	391	294	278	408	433	310	437	309	319	318	235	461
NO ₃ ⁻	63	80	85	101	261	164	148	213	238	180	242	179	189	188	170	331
S ²⁻	34	68	78	110	169	75	56	150	200	88	208	87	97	96	248	239
SO ₃ ²⁻	82	116	126	158	217	120	104	294	344	136	352	135	145	144	296	287
SO ₄ ²⁻	98	132	142	174	233	136	120	342	392	152	400	151	161	160	312	303
CO ₃ ²⁻	62	96	106	138	197	100	84	234	284	116	292	115	125	124	276	267
SiO ₃ ²⁻	78	112	122	154	213	116	100	282	332	132	340	131	141	140	292	283
PO ₄ ³⁻	98	149	164	212	601	310	262	122	147	358	151	355	385	382	419	811

6. Образец оформления титульного листа реферата

**ФГБОУ ВО СТАВРОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Кафедра химии и защиты растений

РЕФЕРАТ

**Дисциплина: Физико-химические методы
исследований**

Тема: «_____»

Выполнил:
студент факультета экологии и
ландшафтной архитектуры,
3 курса, 1 группы,
направление 05.03.06
Экология и природопользование
Иванов В.В.

Проверила:
к.б.н., доцент Волосова Е.В.

Ставрополь, 2019

Учебно-методическое издание

ВОЛОСОВА Елена Владимировна
ШИПУЛЯ Анна Николаевна
ПАШКОВА Елена Валентиновна
БЕЗГИНА Юлия Александровна
ГЛАЗУНОВА Наталья Николаевна

ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ
СТУДЕНТОВ**

Печатается в авторской редакции

Бумага типографская. Печать офсетная. Заказ 64. Тира 100 экз.
ООО «СЕКВОЙЯ», 3550 35, г. Ставрополь, пер. Буйнакского, д. 23, офис 1 0 2.
т. 8(962)-448-43-77; e-mail: sekvoia26@mail.ru

Подписано в печать 18.02.2020
г. Формат 60×84 1/16. Усл.
п.л. 11,4.