

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Лужанин Владимир Геннадьевич
Должность: Ректор
Дата подписания: 21.08.2020 22:11:05
Уникальный программный ключ:
d56ba45a9b6e5c64a319e2c5ae3bb2cddb840af0

**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ**

**ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ПЕРМСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ»
МИНИСТЕРСТВА ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

КАФЕДРА АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРОВЕДЕНИЮ
ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ
ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
ОП.8. «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

Составитель: доцент Непогодина Е.А.

Занятие № 1

ТЕМА: КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: освоить выполнение качественных химических реакций на катионы и анионы, используя приёмы полумикроанализа.

ЗАДАЧИ:

1. Изучить особенности проведения аналитических реакций на катионы и анионы.
2. Выполнить характерные реакции обнаружения катионов.
3. Выполнить характерные реакции обнаружения анионов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Аналитические реакции и требования к ним.
2. Определение общих и характерных (специфических и селективных) реакций и реагентов.
3. Техника выполнения аналитических реакций.
4. Где в медицине применяют соли калия, натрия, кальция?
5. С помощью какого реагента можно обнаружить катионы серебра?
6. Какие специфические реакции используют для обнаружения катионов кальция?
7. Какими реакциями можно обнаружить катионы меди (II)?
8. Какие катионы можно обнаружить гексацианоферратом (II) калия?
9. Соли каких катионов окрашены?
10. Какие условия требуются для обнаружения катионов калия с виннокаменной кислотой?
11. Какой формы образуются кристаллы при взаимодействии катионов натрия с пикриновой кислотой?
12. Назовите способы выполнения аналитических реакций, используемых в анализе анионов.
13. Перечислите окислительно-восстановительные реакции и реакции комплексообразования, применяемые для обнаружения анионов.
14. Какие ионы являются анионами - восстановителями и почему?
15. Какие анионы можно обнаружить, используя раствор нитрата серебра?
16. Реакцией с каким реагентом можно доказать ацетат-ион в нейтральной среде?
17. Какой реакцией можно обнаружить иодид-ионы в присутствии бромид- и хлорид-ионов?
18. Какими реакциями можно доказать присутствие анионов-восстановителей в анализируемой смеси?
19. Какие ионы можно обнаружить хлоридом железа (III)?
20. Какой тип реакции при взаимодействии нитрит- и нитратионов с дифениламиноном?

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература:

1. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия : учебник / М. Ю. Харитонов. - Москва : ГЭОТАР - Медиа, 2020. - 320 с. - ISBN 978-5-9704-5478-7. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970454787.html>. - Режим доступа : по подписке.

2. Бабков, А. В. Химия : учебник / А. В. Бабков, Т. И. Барабанова, В. А. Попков. - Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2020. - 352 с. : ил. - 352 с. - ISBN 978-5-9704-6149-5. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970461495.html>. - Режим доступа : по подписке.

6.1. Дополнительная литература:

1. Кучеренко, С. В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учебное пособие / С. В. Кучеренко, В. В. Демьян, И. Ю. Жукова. — Ростов-на-Дону : Донской государственный технический университет, 2020. — 98 с. — ISBN 978-5-7890-1809-5. — Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/118023.html>. — Режим доступа: для авторизир. пользователей. - DOI: <https://doi.org/10.23682/118023>

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПОЛОЖЕНИЯ ТЕМЫ

Анализ – это процедура получения опытным путём данных о составе вещества.

В зависимости от поставленных задач различают качественный, количественный, структурный и системный анализ.

Качественный химический анализ предназначен для обнаружения (открытия) компонентов анализируемого объекта и его идентификации (установления подлинности, аналогии с определённым эталоном - стандартом).

Задачей качественного химического анализа неорганических соединений является обнаружение ионного состава анализируемого образца путем проведения аналитических реакций.

Аналитические реакции – это реакции, применяемые для обнаружения, количественного определения и разделения компонентов анализируемого образца.

Одним из требований к аналитическим реакциям является наличие аналитического сигнала (эффекта).

Аналитический сигнал в качественном химическом анализе – это визуально наблюдаемое свойство вещества, вступившего в аналитическую реакцию.

К аналитическим сигналам в химическом анализе относятся:

- образование (или растворение) осадка с определёнными аналитическими свойствами (цвет, форма кристаллов, растворимость в определённых растворителях)
- изменение окраски анализируемого раствора;
- образование газообразного продукта с характерными свойствами

Обнаружение ионов в качественном анализе проводится с помощью характерных реагентов (специфических и селективных).

Реагенты – это вещества, вступающие в реакцию с анализируемым образцом.

Селективные реагенты реагируют с ограниченным числом ионов.

Специфические реагенты вступают в аналитические реакции с одним ионом.

Катионы – это положительно заряженные ионы. Простые катионы образуют *s*-, *p*- и *d*-элементы за счёт отдачи валентных электронов.

Химико-аналитические свойства катионов зависят от положения образующих их элементов в периодической системе Д. И. Менделеева, в частности, от величины заряда ядра атома, строения его внешней и внутренних электронных оболочек, заряда иона, величины его радиуса и других факторов.

Для обнаружения катионов используют четыре типа химических реакций:

- протолитические, обусловленные переносом протонов между реагирующими частицами
$$B_1H + B_2 \leftrightarrow B_1^- + H B_2^+$$
- окислительно-восстановительные, протекающие с изменением степени окисления реагирующих частиц
$$Ox_1 + Red_2 \leftrightarrow Ox_2 + Red_1$$
- реакции комплексообразования, в которых происходит передача электронных пар от донора к акцептору
$$Me^{n+} + nL^- \leftrightarrow [MeL_n]^0$$
- осадительные реакции, протекающие с образованием малорастворимых соединений
$$Me^{n+} + An^{m-} \leftrightarrow Me_mAn_n \downarrow$$

Обнаружение катионов при совместном присутствии в случае небольшого числа ионов (1 – 5) может быть проведено дробным анализом.

Дробный анализ основан на обнаружении искомых ионов в отдельных порциях исследуемого раствора с применением специфических или селективных реакций в любой последовательности.

Метод требует удаления или маскировки мешающих ионов.

Для обнаружения катионов используют следующие способы выполнения аналитических реакций:

- Пробирочный способ

Общая методика: в пробирку вносят 2 – 3 капли исследуемого раствора, создают необходимые условия для протекания реакции (значение pH среды, температуру и т.д.), прибавляют полуторный избыток реагента и наблюдают за внешним эффектом.

- Экстракционный способ

Аналитическая реакция проводится в пробирке, продукт реакции извлекают в слой органического растворителя, в котором наблюдают окрашивание.

- Реакция в «газовой камере»

Общая методика: на предметное стекло помещают кусочек индикаторной бумаги или каплю реагента. В тигель помещают 3 – 5 капель анализируемого раствора. Закрывают тигель стеклом с висящей каплей реагента или

индикаторной бумагой, при необходимости нагревают и на предметном стекле наблюдают эффект реакции.

- Микрористаллоскопический способ (МКС)

Общая методика: на предметное стекло микрокапилляром помещают каплю анализируемого раствора и рядом каплю раствора реагента. Осторожно стеклянной палочкой приводят растворы в соприкосновение. Иногда требуется лёгкое нагревание. Через 2 – 3 минуты под микроскопом наблюдают эффект реакции (кристаллы характерной формы, цвета).

- Хроматографический способ (на фильтровальной бумаге)

Общая методика: на фильтровальную бумагу помещают каплю анализируемого раствора, каплю раствора вспомогательного вещества и реагента. Наблюдают появление окраски. Мешающие компоненты устраняют предварительным нанесением на бумагу маскирующего реагента.

- Пирохимический способ (окрашивание бесцветного пламени горелки или спиртовки, получение окрашенных перлов и др.).

Общая методика пробы окрашивания бесцветного пламени: на кончике платиновой проволоки или графита вносят в пламя несколько кристаллов летучих солей. Наблюдают характерное окрашивание пламени.

- Порошковый способ

Общая методика: растирают в ступке небольшое количество твёрдого исследуемого вещества с реагентом. Открываемый ион обнаруживают по образованию окрашенного соединения или по запаху.

Основные аналитические операции в качественном анализе

1. Нагревание. Нагревание раствора проводят в пробирке на водяной бане (в сосуде с кипящей водой).
2. Выпаривание. Выпаривание растворов проводят для их концентрирования или полного удаления воды в фарфоровых чашках или тиглях на водяной или песчаной бане.
3. Осаждение. В пробирку помещают определенное количество анализируемого раствора (в соответствии с методикой) и прибавляют пипеткой указанное количество капель реагента.
4. Центрифугирование основано на ускорении оседания частиц твердой фазы под влиянием центробежной силы, развивающейся при быстром вращении центрифуги. Центрифугирование используется для отделения осадка от раствора. При этом осадок собирается на дне пробирки, а над пробиркой – центрифугат (прозрачный раствор). Для центрифугирования используют только центрифужные пробирки.
5. Перенесение центрифугата в чистую пробирку производят пипеткой, не касаясь осадка на дне пробирки.
6. Проба на полноту осаждения обязательна после центрифугирования. К центрифугату прибавляют каплю осаждающего реагента. Если раствор останется прозрачным, то отделяемый ион полностью осажден. Если раствор мутнеет, то прибавляют несколько капель осаждающего реагента, снова центрифугируют и снова проверяют на полноту осаждения.

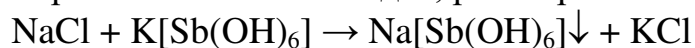
7. Промывание осадка. Осадок после центрифугирования содержит ионы, которые были в растворе. Чтобы достичь полноты разделения, осадок промывают водой (1 – 2 см³) или другой жидкостью, перемешивают стеклянной палочкой и вновь центрифугируют. Центрифугат отбрасывают.
8. Растворение осадка проводят, добавляя к промытому осадку необходимое количество растворителя.

Химическая лаборатория должна быть оборудована лабораторными столами, вытяжным шкафом, подводкой электричества, воды, набором химических реактивов, полками и ящиками для их хранения, и другим специальным оборудованием. Лабораторная химическая посуда, как правило, изготавливается из особых сортов стекла, пластика и керамики, отличается химической стойкостью и термостойкостью.

ПРОБИРОЧНЫЙ СПОСОБ ВЫПОЛНЕНИЯ РЕАКЦИЙ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ

Ион натрия (Na⁺)

1. Реакция с гексагидроксостибатом (V) калия K[Sb(OH)₆] с образованием белого кристаллического осадка, растворимого в щелочах

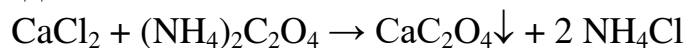


Условия проведения реакции: а) достаточная концентрация Na⁺; б) нейтральная реакция раствора; в) проведение реакции на холоду; г) механическое воздействие для образования центров кристаллизации. Мешающие ионы: NH₄⁺, Mg²⁺ и др.

Методика: в растворе соли натрия (5 – 6 капель) при помощи универсального индикатора определяют рН среды. Если среда кислая (рН < 7), нейтрализуют ее, прибавляя по каплям гидроксид калия. Если среда щелочная (рН > 7), прибавляют по каплям раствор уксусной кислоты до нейтральной реакции (рН = 7). К этому раствору прибавляют 2 – 3 капли раствора гексагидроксостибата (V) калия. Пробирку охлаждают под струей холодной водопроводной воды. Потирание стенок пробирки стеклянной палочкой внутри раствора ускоряет процесс выпадения белого кристаллического осадка соли гексагидроксостибата (V) натрия.

Ион кальция (Ca²⁺)

1. С оксалатом аммония (NH₄)₂C₂O₄ с образованием белого мелкокристаллического осадка оксалата кальция, растворимого в минеральных кислотах и нерастворимого в уксусной кислоте. Условия проведения реакции: рН среды 6 – 7



Мешающие ионы: Sr²⁺, Ba²⁺, катионы *p*- и *d*-элементов, сильные окислители.

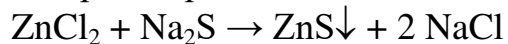
Оксалат кальция в кислой среде при нагревании обесцвечивает раствор перманганата калия.

Методика: к 2 – 3 каплям раствора соли кальция прибавляют 2 – 3 капли раствора оксалата аммония. Наблюдают образование осадка. К осадку по

каплям прибавляют раствор хлороводородной кислоты и наблюдают растворение осадка.

Ион цинка (Zn^{2+})

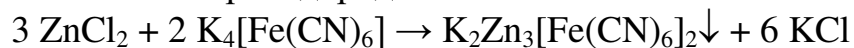
1. С сульфидом натрия Na_2S или сероводородом H_2S с образованием осадка белого цвета, нерастворимого в избытке осадителя, в щелочи и уксусной кислоте и растворимого в сильных кислотах



Мешающие ионы: катионы *p*- и *d*-элементов. Реакция используется после удаления мешающих ионов.

Методика: к 2 каплям раствора соли цинка прибавляют 4 капли сульфида натрия и наблюдают появление белого осадка.

2. С гексацианоферратом (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с образованием белого осадка гексацианоферрата (II) калия-цинка, растворимого в щелочах и нерастворимого в разбавленной хлороводородной кислоте

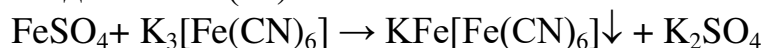


Мешающие ионы: катионы s^2 -, *p* - и *d*-элементов (кроме Al^{3+} и Cr^{3+}), ионы-окислители.

Методика: к 4 – 5 каплям раствора соли цинка прибавляют 5 – 6 капель реагента и наблюдают образование белого осадка.

Ион железа (II) (Fe^{2+})

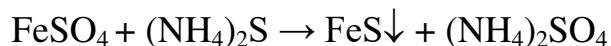
1. С гексацианоферратом (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с образованием тёмно-синего осадка гексацианоферрата (III) железа (II) калия («турнбулевой сини»), нерастворимого в кислотах, разлагающегося щелочами с образованием гидроксида железа (III)



Оптимальная величина pH проведения реакции составляет 2 – 3. Реакция дробная, высокочувствительная. Мешают высокие концентрации Fe^{3+} .

Методика: к 3 – 5 каплям раствора соли железа (II) прибавляют 1 – 2 капли раствора гексацианоферрата (III) калия, наблюдают выпадение осадка гексацианоферрата (III) железа (II) калия.

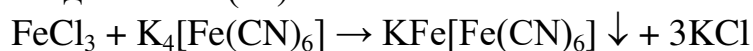
2. С сульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ с образованием чёрного осадка, растворимого в сильных кислотах



Методика: к 2 – 3 каплям раствора соли железа (II) прибавляют 3 капли раствора сульфида аммония; образуется черный осадок, растворимый в минеральных кислотах.

Ион железа (III) (Fe^{3+})

1. С гексацианоферратом (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с образованием синего осадка гексацианоферрата (III) железа (II) калия («берлинской лазури»), нерастворимого в сильных кислотах, разлагающегося щелочами с образованием гидроксида железа (III)

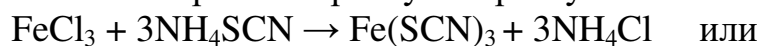


Оптимальное значение pH проведения реакции составляет 2 – 3. Реакция дробная. Мешающие ионы: катионы окислители и восстановители (Hg^{2+} , Cu^{2+} ,

Bi^{3+} , Sn^{2+}) и анионы F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, образующие с Fe^{3+} прочные комплексные ионы.

Методика: к 3 – 5 каплям раствора соли железа (III) прибавляют 4 – 6 капель раствора гексацианоферрата (II) калия. Наблюдают выделение осадка гексацианоферрата (III) железа (II) калия.

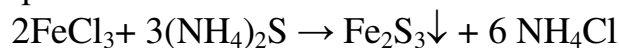
2. С тиоцианатом аммония NH_4SCN или калия KSCN с образованием комплексных соединений различного состава в зависимости от концентрации SCN^- -иона: $[\text{FeSCN}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]^0$, и т.д. до $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, растворы которых имеют кроваво-красную окраску



Реакция дробная, чувствительная. Мешающие ионы: Cu^{2+} , Bi^{3+} и анионы F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$.

Методика: к 3 – 5 каплям раствора соли железа (III) прибавляют 1 – 2 капли тиоцианата аммония. Наблюдают появление интенсивной кроваво-красной окраски раствора.

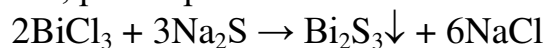
3. С сульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ с образованием осадка чёрного цвета, растворимого в сильных кислотах



Методика: к 2 – 3 каплям раствора соли железа (III) прибавляют 3 – 4 капли раствора сульфида аммония; образуется черный осадок, растворимый в сильных кислотах.

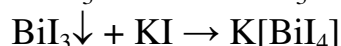
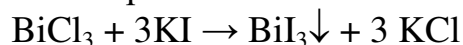
Ион висмута (Bi^{3+})

1. С сульфидом натрия Na_2S в солянокислой среде с образованием коричнево-чёрного осадка, нерастворимого в разбавленной хлороводородной и серной кислотах, растворимого в азотной кислоте



Методика: 0,1 г соли висмута взбалтывают с 20 каплями хлороводородной кислоты с концентрацией 8,3 % и фильтруют. К фильтрату прибавляют 6 – 7 капель 2 % раствора сульфида натрия, образуется коричневатого-чёрный осадок, растворимый при добавлении равного объёма концентрированной азотной кислоты.

2. С йодидом калия KI с образованием чёрного осадка, растворимого в избытке реагента с образованием комплексного соединения оранжевого цвета

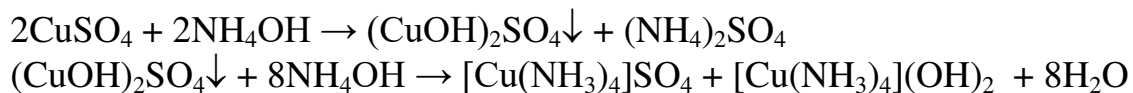


Реакция дробная. Мешающие ионы: Fe^{3+} , Cu^{2+} , $[\text{SbCl}_6]^-$ (окисляют йодидом калия).

Методика: к 2 – 3 каплям раствора соли висмута прибавляют 1 каплю раствора йодида калия. Наблюдают образование осадка черного цвета, который растворяют в избытке йодида калия с образованием комплексного соединения (тетрайодовисмутата (III) калия) оранжевого цвета.

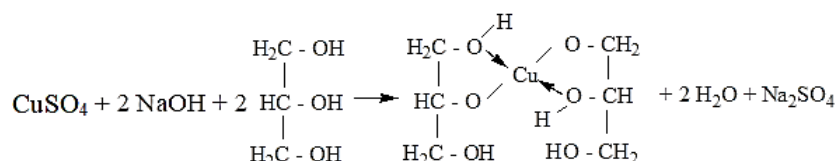
Ион меди (Cu^{2+})

1. С концентрированным раствором гидроксида аммония NH_4OH с выпадением осадка основной соли зеленоватого цвета, легко растворимой в избытке реагента с образованием аммиачного комплекса меди (II) интенсивно синего цвета



Методика: к 5 каплям раствора соли меди прибавляют 2 капли концентрированного раствора гидроксида аммония; образуется осадок зелёного цвета, растворимый в избытке реактива с образованием раствора комплексного соединения интенсивно синего цвета.

2. С глицерином в основной среде с образованием раствора глицерата меди (II) синего цвета

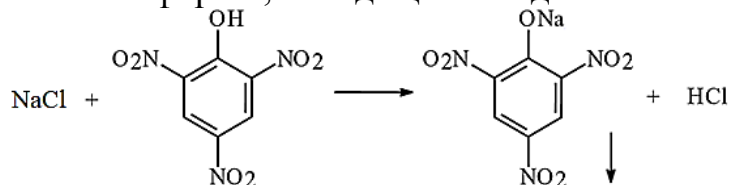


Методика: к 2 каплям раствора соли меди (II) прибавляют 4 – 5 капель раствора гидроксида натрия и 2 капли глицерина; появляется синяя окраска раствора комплексного соединения.

МИКРОКРИСТАЛЛОСКОПИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ (МКС)

Ион натрия (Na^+)

1. Реакция с пикриновой кислотой с образованием кристаллов пикрата натрия жёлтого цвета игольчатой формы, исходящих из одной точки

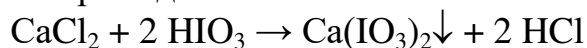


Реакция используется только в отсутствие мешающих ионов (K^+ , NH_4^+ , Ag^+).

Методика: на предметное стекло наносят каплю раствора соли натрия и каплю пикриновой кислоты. Через 2 – 3 мин. рассматривают объект под микроскопом: по краю капли наблюдают образовавшиеся жёлтые игольчатые кристаллы, собранные в пучки или исходящие из одной точки.

Ион кальция (Ca^{2+})

1. С йодноватой кислотой HIO_3 с образованием кристаллов йодата кальция в виде бипирамид



Мешающие ионы: Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ , ионы - восстановители.

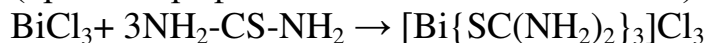
Методика: на предметное стекло наносят каплю раствора соли кальция и каплю раствора йодноватой кислоты, под микроскопом наблюдают кристаллы в виде бипирамид.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ

Ион висмута (Bi^{3+})

1. С тиомочевинной $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ с образованием комплексного иона жёлтого

цвета (хроматографический способ выполнения)



Реакция дробная. Мешающие ионы: Fe^{3+} , Hg^{2+} .

Методика: на фильтровальную бумагу наносят каплю раствора соли висмута (III) и каплю раствора тиомочевина и наблюдают появление желтого пятна.

РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ В «ГАЗОВОЙ КАМЕРЕ»

Ион аммония (NH_4^+)

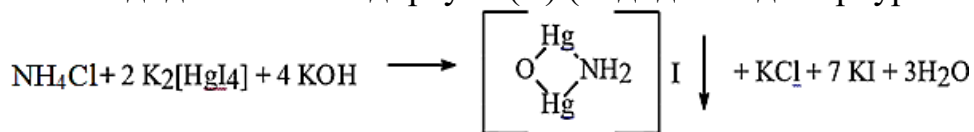
1. Реакция с гидроксидом натрия

t°



Методика проведения реакции в «газовой камере»: на предметное стекло прикрепляют кусочек влажной красной лакмусовой бумаги или фильтровальной бумаги, смоченной фенолфталеином. В тигель помещают 3 – 5 капель анализируемого раствора и такое же количество раствора гидроксида натрия. Закрывают тигель стеклом индикаторной бумагой вниз и осторожно нагревают на водяной бане. Выделяющиеся пары аммиака окрасят лакмусовую бумагу в синий цвет, а фенолфталеиновую – в красный.

2. Реакция с реактивом Несслера $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$. Образуется аморфный осадок бурого цвета – иодид амминоксодиртути (II) (иодид оксодимеркураммония)



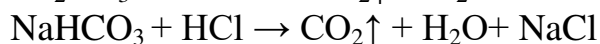
Мешающие ионы: катионы тяжёлых металлов. Обнаружение проводят в пробирке или «газовой камере». Проведение реакции в «газовой камере» делает её специфичной и высокочувствительной.

Реакцию проводят в пробирке или «газовой камере» («висячая капля»). Реакция специфична.

Методика проведения реакции в «газовой камере»: на предметное стекло наносят каплю тетраиодомеркурата (II) калия, в тигель помещают 3 – 5 капель исследуемого раствора и такое же количество раствора гидроксида калия. Накрывают тигель стеклом каплей вниз. На стекле появляется бурое пятно.

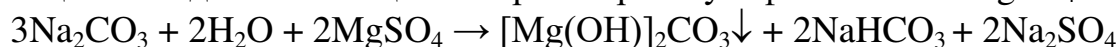
Карбонат-ион и гидрокарбонат-ион (CO_3^{2-} и HCO_3^-)

1. Реакция с разбавленной хлороводородной кислотой HCl



Методика: кс 2 – 3 каплями раствора, содержащего карбонат- или гидрокарбонат ионы, прибавляют 3 – 4 капли 2 моль/дм³ раствора хлороводородной кислоты. Наблюдают выделение пузырьков газа.

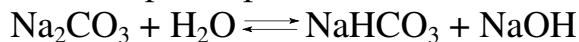
2. Реакция осаждения насыщенным раствором сульфата магния MgSO_4



Методика: к 2 – 3 каплями раствора, содержащего карбонат- или гидрокарбонат ионы, прибавляют 3 – 4 капли раствора магния сульфата. Наблюдают выделение белого осадка гидроксокарбоната магния (в случае

карбонат-ионов). Гидрокарбонат-ионы будут образовывать осадок только при кипячении.

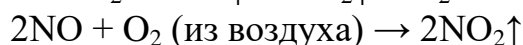
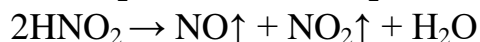
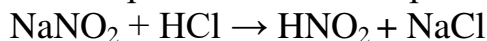
3. Реакция с фенолфталеином



Методика: к 1 – 2 каплями раствора, содержащего, карбонат- ионы, прибавляют 1 – 2 капли 1 % раствора фенолфталеина. Наблюдают красное окрашивание раствора. В случае гидрокарбонат-ионов раствор не окрашен.

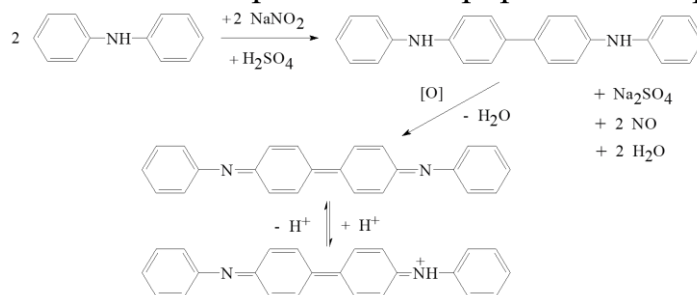
Нитрит-ион (NO_2^-)

1. Реакция с разбавленной хлороводородной кислотой HCl



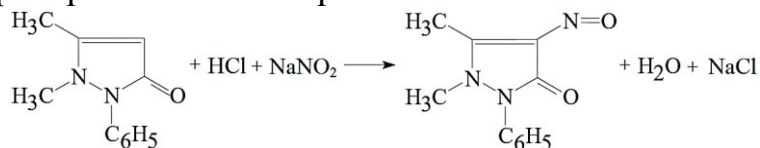
Методика: к 2 – 3 каплями раствора, содержащего нитрит-ион, прибавляют 3 – 4 капли 1 моль/дм³ раствора хлороводородной кислоты. Наблюдают выделение жёлто-бурого газа.

2. Реакция с дифениламином в среде концентрированной серной кислоты



Методика: в сухую фарфоровую чашку (тигель) помещают кристаллик дифениламина, прибавляют 5 капель концентрированной серной кислоты и 1 – 2 капли раствора, содержащего нитрит-ионы, наблюдают появление синей окраски.

3. Реакция нитрозирования антипирином



Методика: в фарфоровую чашку (пробирку) помещают 5 – 6 капель 5 % раствора антипирина, прибавляют 2 – 3 капли раствора, содержащего нитрит-ионы, 2 – 3 капли 1 моль/дм³ серной кислоты, перемешивают. Наблюдают появление изумрудно-зеленого окрашивания.

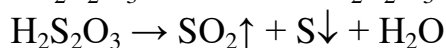
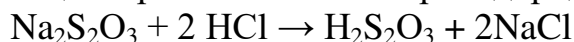
4. Реакция с перманганатом калия KMnO_4 в сернокислой среде



Методика: к 2 – 3 каплям раствора, содержащего нитрит-ионы, прибавляют 1 – 2 капли 1 моль/дм³ серной кислоты и 3 капли перманганата калия, наблюдают обесцвечивание раствора.

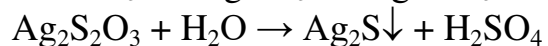
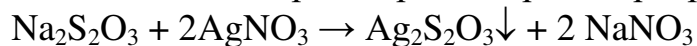
Тиосульфат-ион ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)

1. Реакция с разбавленной хлороводородной кислотой HCl



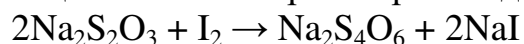
Методика: к 2 – 3 каплями раствора, содержащего тиосульфат-ионы, прибавляют 3 – 4 капли 2 моль/дм³ раствора хлороводородной кислоты. Наблюдают помутнение раствора и выделение газа с запахом горящей серы.

2. Реакция осаждения раствором нитрата серебра AgNO₃



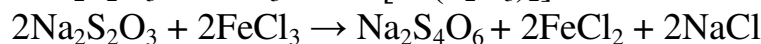
Методика: к 2 – 3 каплями раствора, содержащего тиосульфат-ионы, прибавляют 3 – 4 капли раствора нитрата серебра, наблюдают образование белого осадка, который быстро желтеет и далее чернеет в результате образования сульфида серебра.

3. Реакция окисления раствором йода I₂



Методика: к 2 – 3 каплями раствора, содержащего тиосульфат-ионы, прибавляют 3 – 4 капли раствора йода, наблюдают обесцвечивание раствора.

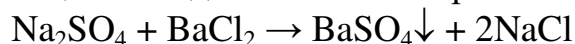
4. Реакция комплексообразования с хлоридом железа (III) FeCl₃



Методика: к 2 – 3 каплями раствора, содержащего тиосульфат-ионы, прибавляют 3 – 4 капли раствора хлорида железа (III), наблюдают появление темно-фиолетового цвета раствора, который быстро исчезает в результате восстановления железа (III) до железа (II).

Сульфат-ион (SO₄²⁻)

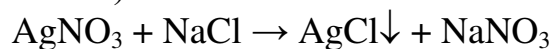
1. Реакция осаждения солями бария BaCl₂



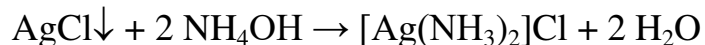
Методика: к 2 – 3 каплями раствора, содержащего сульфат-ионы, прибавляют 3 – 4 капли раствора хлорида бария, наблюдают образование белого осадка, нерастворимого в минеральных кислотах.

Хлорид-ион (Cl⁻)

1. Реакция осаждения нитратом серебра AgNO₃ (образование осадка хлорида серебра и последующее его растворение в растворе 10 % гидроксида аммония)

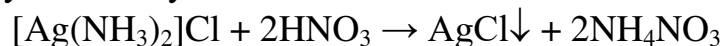


1.1. Полученный осадок хлорида серебра растворяют в 10 % растворе гидроксида аммония



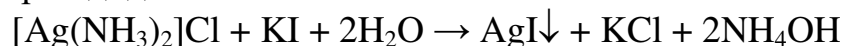
Далее полученный раствор делят на две части:

1.2. К одной части раствора по каплям прибавляют концентрированную азотную кислоту



Наблюдают выпадение белого творожистого осадка.

1.3. К другой части раствора по каплям прибавляют концентрированный раствор иодида калия:

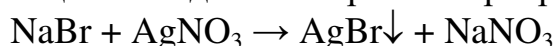


Наблюдают выпадение желтого осадка.

Методика: к 2 – 3 каплями раствора, содержащего хлорид-ионы и подкисленного азотной кислотой, прибавляют 3 – 4 капли нитрата серебра, наблюдают образование белого творожистого осадка хлорида серебра. Осадок растворяют в 10 % растворе гидроксида аммония. Далее раствор делят на две части. К одной части раствора прибавляют 5 – 6 капель азотной кислоты и наблюдают выпадение осадка. Ко второй части раствора прибавляют 5 – 6 капель иодида калия и наблюдают выпадение желтого осадка.

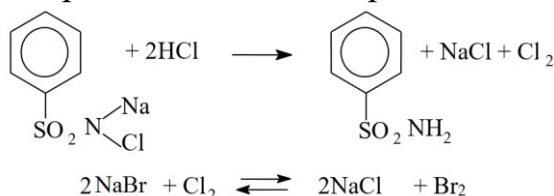
Бромид-ион (Br^-)

1. Реакция осаждения нитратом серебра AgNO_3



Методика: к 2 – 3 каплями раствора, содержащего бромид-ионы и подкисленного азотной кислотой, прибавляют 3 – 4 капли нитрата серебра, наблюдают образование желтоватого осадка.

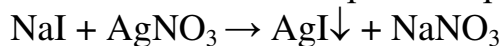
2. Реакция окисления хлорамином Б или хлорной водой



Методика: к 2 каплями раствора, содержащего бромид-ионы, прибавляют 2 капли разбавленной хлороводородной кислоты, 3 – 5 капель хлороформа и 3 – 5 капель хлорамина, взбалтывают. Слой хлороформа окрашивается в желто-бурый цвет.

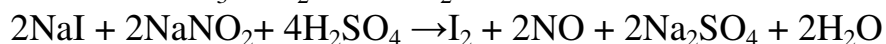
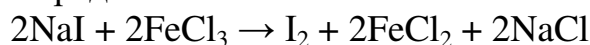
Иодид-ион (I^-)

1. Реакция осаждения нитратом серебра AgNO_3



Методика: к 2 – 3 каплями раствора, содержащего иодид-ионы и подкисленного азотной кислотой, прибавляют 3 – 4 капли нитрата серебра, наблюдают выделение жёлтого осадка.

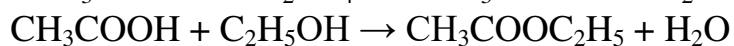
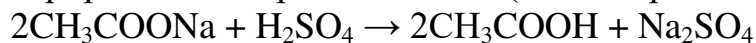
2. Реакция окисления хлоридом железа (III) FeCl_3 или нитритом натрия NaNO_2 в кислой среде



Методика: к 2 каплями раствора, содержащего иодид-ионы, прибавляют 1 – 2 капли разбавленной серной кислоты, 10 капель хлороформа, 3 – 4 капли раствора хлорида железа (III) или нитрита натрия, энергично встряхивают. Хлороформный слой окрашивается в розово-фиолетовый цвет. При прибавлении раствора крахмала появляется синяя окраска.

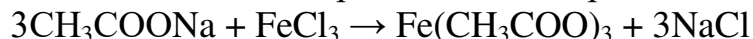
Ацетат-ион (CH_3COO^-)

1. Реакция этерификации с этиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты (демонстрационная)



Методика: к 20 каплям раствора, содержащего ацетат-ионы, прибавляют 10 капель концентрированной серной кислоты и 7 капель 95 % спирта, нагревают. Ощущается характерный запах этилацетата.

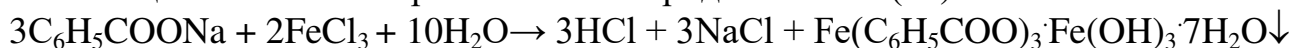
2. Реакция комплексообразования с хлоридом железа (III) FeCl_3



Методика: к 3 каплями нейтрального раствора, содержащего ацетат-ионы, прибавляют 4 – 5 капель раствора хлорида железа (III). Наблюдают образование красно-бурого окрашивания раствора.

Бензоат-ион ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$)

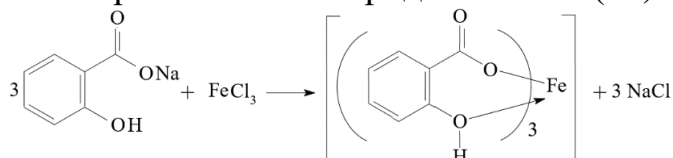
1. Реакция комплексообразования с хлоридом железа (III)



Методика: к 3 каплями нейтрального раствора, содержащего бензоат-ионы, прибавляют 4 – 5 капель раствора хлорида железа (III). Наблюдают образование розово-желтого осадка.

Салицилат-ион ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$)

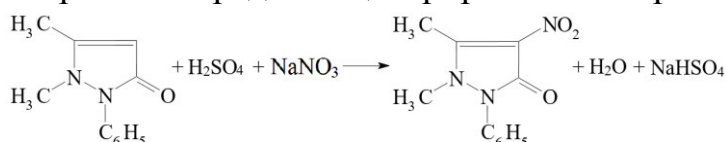
1. Реакция комплексообразования с хлоридом железа (III) FeCl_3



Методика: к 3 каплями раствора, содержащего салицилат-ионы, прибавляют 4 – 5 капель раствора хлорида железа (III), наблюдают появление сине-фиолетового или красно-фиолетового окрашивания раствора.

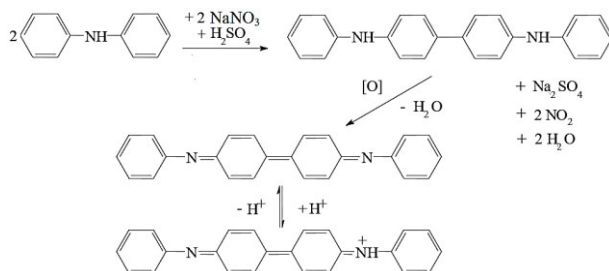
Нитрат-ион (NO_3^-)

1. Реакция с антипирином в среде концентрированной серной кислоты



Методика: в сухую фарфоровую чашку помещают 2 капли раствора, содержащего нитрат-ионы, прибавляют 1 каплю 5 % водного раствора антипирина и 4 – 8 капель концентрированной серной кислоты, осторожно перемешивают и наблюдают интенсивное красное окрашивание (последующее разбавление водой приводит к переходу красной окраски в карминово-красную).

2. Реакция с дифениламином



Методика: в сухую фарфоровую чашку (тигель) помещают кристаллик дифениламина, прибавляют несколько капель концентрированной серной

кислоты и 1 – 2 капли раствора, содержащего нитрат-ионы, наблюдают появление синего окрашивания.

СОДЕРЖАНИЕ И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Заполнить протоколы по качественному анализу катионов.
2. Выполнить практическую работу по анализу раствора неизвестного состава (УИРС)

Протокол № 1

Тема работы: изучение качественных реакций на катионы Na^+ , NH_4^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Cu^{2+}

1. Реакция осаждения пикриновой кислотой ионов натрия
Уравнение реакции
Аналитический сигнал
Способ выполнения
2. Реакция вытеснения гидроксидом натрия для обнаружения ионов аммония
Уравнение реакции
Аналитический сигнал
Способ выполнения
3. Реакция осаждения оксалатом аммония ионов кальция
Уравнение реакции
Растворимость осадка
Аналитический сигнал
Способ выполнения
4. Реакция осаждения йодноватой кислотой ионов кальция
Уравнение реакции
Аналитический сигнал
Способ выполнения
5. Реакция осаждения сульфидом натрия ионов цинка
Уравнение реакции
Аналитический сигнал
Способ выполнения
6. Реакция осаждения гексацианоферратом (II) калия (калия феррицианидом²) ионов цинка
калия феррицианид² - название в соответствии с ГФ XIV изд.
Уравнение реакции
Аналитический сигнал
Способ выполнения
7. Реакция осаждения гексацианоферратом (III) калия («красной кровяной солью», калия феррицианидом) ионов железа (II)
Уравнение реакции
Аналитический сигнал
Способ выполнения
8. Реакция осаждения сульфидом аммония ионов железа (II)
Уравнение реакции
Аналитический сигнал

Способ выполнения

9. Реакция осаждения гексацианоферратом (II) калия («желтой кровяной солью», ферроцианидом (II) калия) ионов железа (III)

Уравнение реакции

Аналитический сигнал

Способ выполнения

10. Реакция осаждения тиоцианатом аммония ионов железа (III)

Уравнение реакции

Аналитический сигнал

Способ выполнения

11. Реакция осаждения сульфидом аммония ионов железа (III)

Уравнение реакции

Аналитический сигнал

Способ выполнения

12. Реакция осаждения сульфидом натрия ионов висмута (III)

Уравнение реакции

Растворимость осадка

полуреакции:

Аналитический сигнал

Способ выполнения

13. Реакция осаждения йодидом калия ионов висмута (III) и растворение в избытке реактива с образованием комплексного соединения

Уравнение реакции

Растворимость осадка

Аналитический сигнал

Способ выполнения

14. Реакция комплексообразования с тиомочевинной ионов висмута (III)

Уравнение реакции

Аналитический сигнал

Способ выполнения

15. Реакция осаждения концентрированным раствором аммиака ионов меди (II)

Уравнение реакции

Растворимость осадка

Аналитический сигнал

Способ выполнения

16. Реакция комплексообразования ионов меди (II) с глицерином

Уравнение реакции

Аналитический сигнал

Способ выполнения

Протокол № 2

Тема работы: изучение качественных реакций на анионы CO_3^{2-} и HCO_3^- , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$

1. Реакция с хлороводородной кислотой на карбонат- или гидрокарбонат ионы

Уравнение реакции

Аналитический сигнал

Способ выполнения

2. Реакция осаждения карбонат- или гидрокарбонат ионов насыщенным раствором сульфата магния

Уравнение реакции

Аналитический сигнал

Способ выполнения

3. Реакция с фенолфталеином на карбонат- или гидрокарбонат ионы

Уравнения реакции

Аналитический сигнал

Способ выполнения

4. Реакция нитрит - ионов с дифениламином в среде концентрированной серной кислоты

Уравнение реакции

Аналитический сигнал

Способ выполнения

5. Реакция нитрит - ионов с разбавленной серной кислотой

Уравнение реакции

Аналитический сигнал

Способ выполнения

6. Реакция нитрит - ионов антипирином (реакция нитрозирования)

Уравнение реакции

Аналитический сигнал

Способ выполнения

7. Реакция нитрит - ионов с дифениламином в среде концентрированной серной кислоты

Уравнение реакции

Аналитический сигнал

Мешающие ионы

Способ выполнения

8. Реакция тиосульфат - ионов с хлороводородной кислотой

Уравнение реакции

Аналитический сигнал

Способ выполнения

9. Реакция осаждения тиосульфат - ионов раствором нитрата серебра

Уравнения реакций

Аналитический сигнал

Способ выполнения

10. Реакция окисления тиосульфат - ионов раствором йода

Уравнение реакции

полуреакции:

Аналитический сигнал Реакция осаждения сульфат - ионов хлоридом бария

Уравнение реакции

Аналитический сигнал

Способ выполнения

11. Реакция осаждения хлорид - ионов нитратом серебра
1.1. Уравнение реакции
Аналитический сигнал
1.2. Растворение осадка
Способ выполнения
1.3. Уравнение реакции
Аналитический сигнал
1.4. Уравнение реакции
Аналитический сигнал
12. Реакция осаждения бромид - ионов нитратом серебра
Уравнение реакции
Аналитический сигнал
Способ выполнения
13. Реакция окисления бромид - ионов хлорамином Б или хлорной водой
Уравнение реакции
полуреакции:
Аналитический сигнал
Способ выполнения
14. Реакция осаждения иодид - ионов нитратом серебра
Уравнение реакции
Аналитический сигнал
Способ выполнения
15. Реакция окисления иодид - ионов хлоридом железа (III) или нитритом натрия в кислой среде
Уравнения реакции
полуреакции:
Аналитический сигнал
Условия проведения
Способ выполнения
16. Реакция нитрат - ионов с дифениламином
Уравнение реакции
Аналитический сигнал
Способ выполнения
17. Реакция нитрат - ионов с антипирином в среде концентрированной серной кислоты
Уравнение реакции
Аналитический сигнал
Условия проведения
Способ выполнения
18. Реакция ацетат - ионов с этиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты (реакция этерификации)
Уравнение реакции
Аналитический сигнал
Условия проведения
Способ выполнения

19. Реакция комплексообразования ацетат - ионов с хлоридом железа (III)

Уравнение реакции

Аналитический сигнал

Условия проведения

Способ выполнения

20. Реакция комплексообразования бензоат - ионов с хлоридом железа (III)

Уравнение реакции

Аналитический сигнал

Способ выполнения

21. Реакция комплексообразования салицилат - ионов с хлоридом железа (III)

Уравнение реакции

Аналитический сигнал

Способ выполнения

Тематика контрольных вопросов для подготовки к контрольной работе

1. Предмет, цели и задачи аналитической химии. Методы анализа.
2. Сильные и слабые электролиты. Способы выражения концентрации. Основные положения теории слабых и сильных электролитов. Активность и коэффициент активности. Ионная сила раствора.
3. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель – рН.
4. Протолитическая теория кислот и оснований. Понятие кислоты и основания. Амфолиты.
5. Условия образования и растворения осадков. Произведение растворимости. Полнота осаждения. Факторы, влияющие на смещение гетерогенного равновесия (температура, ионная сила раствора, рН, процессы окисления-восстановления и комплексообразования).
6. Общая характеристика комплексных соединений. Константы нестойкости и устойчивости комплексных соединений.
7. Анализ катионов и анионов. Характерные и специфические реакции. Способы выполнения реакций. Аналитический сигнал.
8. Понятия аналитические реакции, аналитический сигнал. Требования к аналитическим реакциям.
9. Анализ катионов и анионов. Характерные (селективные и специфические реакции). Способы выполнения реакций.

Занятие № 2

ТЕМА: ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРАХ ВАРИАНТОМ ПРЯМОГО ТИТРОВАНИЯ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: освоить определение массовой доли веществ в растворах прямым вариантом титрования различными титриметрическими методами

ЗАДАЧИ:

1. Выполнить лабораторные работы по определению массовой доли веществ в растворах перманганатометрическим, нитритометрическим и трилонометрическим методами с использованием прямого варианта титрования.
2. Научиться решать расчетные задачи по определению массовой доли веществ в титриметрическом анализа.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Какой раствор называют титрованным?
2. Какая химическая посуда относится к точной мерной посуде?
3. Какие способы выражения концентрации используют для титрованных растворов?
4. Какой процесс называют стандартизацией растворов?
5. Какую величину устанавливают в ходе процесса стандартизации?
6. Что показывает коэффициент поправки?
7. Приведите формулы расчета коэффициента поправки для растворов первичного и вторичного стандартов.
8. Классификация титриметрических методов анализа (основные уравнения, варианты титрования, способы титрования).
9. Теоретическая точка конца титрования (точка эквивалентности).
Конечная точка титрования.
10. Способы индикации конечной точки титрования.
11. Кисотно-основное титрование. Титрованные растворы метода.
Стандартные вещества.
12. Комплексонометрия. Титрованные растворы метода.
Стандартные вещества.
13. Окислительно-восстановительное титрование. Основные уравнения и титрованные растворы методов. Варианты титрования. Примеры определения веществ прямым вариантом титрования.
14. Перманганатометрия. Основное уравнение метода. Определяемые вещества, варианты и условия титрования.
15. Нитритометрия. Основные уравнения. Определяемые вещества, варианты и условия титрования.
16. Комплексонометрическое титрование. Основные уравнения. Примеры определения веществ прямым вариантом титрования.
17. Окислительно-восстановительное титрование (перманганатометрия, йодометрия, броматометрия, нитритометрия). Титрованные растворы методов и основные уравнения.
18. Определение окислителей и восстановителей в перманганато- и йодометрии.
19. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования, их характеристика (обратимые и необратимые редоксиндикаторы, специфические, внутренние и внешние индикаторы).

20. Комплексиметрическое титрование (меркуриметрия, комплексонометрия). Основные уравнения и титранты методов. Индикация конечной точки титрования.

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература:

1. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия : учебник / М. Ю. Харитонов. - Москва : ГЭОТАР - Медиа, 2020. - 320 с. - ISBN 978-5-9704-5478-7. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970454787.html>. - Режим доступа : по подписке.
2. Бабков, А. В. Химия : учебник / А. В. Бабков, Т. И. Барабанова, В. А. Попков. - Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2020. - 352 с. : ил. - 352 с. - ISBN 978-5-9704-6149-5. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970461495.html>. - Режим доступа : по подписке.

6.1. Дополнительная литература:

1. Кучеренко, С. В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учебное пособие / С. В. Кучеренко, В. В. Демьян, И. Ю. Жукова. — Ростов-на-Дону : Донской государственный технический университет, 2020. — 98 с. — ISBN 978-5-7890-1809-5. — Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/118023.html>. — Режим доступа: для авторизир. пользователей. - DOI: <https://doi.org/10.23682/118023>

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПОЛОЖЕНИЯ ТЕМЫ ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Титриметрический анализ объединяет группу методов количественного химического анализа, основанных на измерении объёма раствора реагента точной концентрации, необходимого для взаимодействия с определённым количеством анализируемого вещества.

Основной приём метода – *титрование* – заключается в постепенном добавлении к определяемому веществу раствора реагента точной концентрации до достижения эквивалентного соотношения между ними.

Момент окончания реакции между взаимодействующими веществами называется *точкой эквивалентности* или теоретической точкой конца титрования.

На практике в процессе титрования фиксируют *конечную точку титрования (КТТ)*.

Для этого используют:

1. *визуальный способ* – контроль течения химической реакции путём визуального наблюдения:
 - 1.1. безиндикаторный при использовании окрашенного титрованного раствора;

- 1.2. с помощью индикаторов – веществ, способных к видимым изменениям в точке эквивалентности или вблизи неё.
2. *инструментальный способ* – с помощью приборов по изменению какого-либо физического или физико-химического свойства раствора в процессе титрования.

Особенность индикаторов состоит в том, что свойства этих соединений должны совпадать со свойствами контролируемой системы.

Индикаторы характеризуются:

интервалом перехода окраски – пределы концентраций ионов водорода, ионов металла или вещества, при которых происходит изменение окраски индикатора, улавливаемое человеческим глазом;

показателем титрования – значение концентрации ионов водорода, ионов металла или вещества, при которых происходит наиболее резкое изменение окраски индикатора.

Количественные соотношения между реагирующими веществами выражаются *законом эквивалентов*: химические элементы и их соединения взаимодействуют в химических реакциях друг с другом в строго определённых массовых количествах, соответствующих их химическим эквивалентам.

Эквивалент (Θ) – реальная или условная частица вещества X, которая эквивалентна одному атому водорода в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции (должна быть указана конкретная химическая реакция).

$$\Theta = f_{\Theta} (X)$$

Фактор эквивалентности (f_{Θ}) – число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному атому водорода в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

$$f_{\Theta}(X) = \frac{1}{z}, \text{ где } z - \text{число эквивалентности.}$$

При $f_{\Theta} = 1$ Θ = РЧ (реальная частица); при $f_{\Theta} < 1$ Θ = УЧ (условная частица).

Масса 1 моль эквивалента называется *молярной массой эквивалента*: $M_{\Theta} = f_{\Theta} \cdot M$

Важным следствием закона эквивалентов является *основное уравнение титриметрии*: $C_1^1 \cdot V^1 = C_2^2 \cdot V^2$

Произведение молярной концентрации эквивалента (C_{Θ}) на объём (V) раствора есть величина постоянная для растворов обоих реагирующих веществ.

Для титриметрических определений используют химические реакции, удовлетворяющие следующим требованиям:

1. реакция должна быть стехиометричной (протекать строго по уравнению);
2. протекать количественно, до конца, т.е. константа равновесия реакции должна быть достаточно велика ($K_p \geq 10^8$);
3. реакция должна протекать быстро, чтобы в любой момент титрования состояние равновесия наступало практически мгновенно;
4. взаимодействие титранта с анализируемым веществом должно быть специфичным. Реакция не должна осложняться побочными реакциями,

обусловленными свойствами вспомогательных веществ и внешними условиями;

- должна быть возможность чёткого и точного фиксирования конца титрования.

Титриметрические методы широко применяются в практике химического анализа, поскольку обладают рядом несомненных достоинств: чувствительны, точны, воспроизводимы, просты, доступны, экспрессны, разнообразны, многовариантны: по числу титрантов, индикаторов, вариантов титрования. Большинство методов безвредны, экономичны, избирательны. К числу недостатков следует отнести неустойчивость некоторых титрованных растворов, токсичность (соли ртути), дефицитность и большую стоимость реагентов (соли серебра).

Растворы точной концентрации, предназначенные для титрования, называют *титрованными* растворами или *титрантами*.

КЛАССИФИКАЦИЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Таблица 1

1. По типу протекающих при титровании химических реакций

Кислотно-основное титрование (протолитометрия)	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
Окислительно-восстановительное титрование (редоксметрия)	$\text{OK}_1 + \text{BOC}_2 \rightarrow \text{OK}_2 + \text{BOC}_1$
Осадительное титрование (седиметрия)	$m\text{K}^{n+} + n\text{A}^{m-} \rightarrow \text{K}_m\text{A}_n \downarrow$
Комплексиметрическое титрование (комплексиметрия)	$\text{M}^{m+} + n\text{L}^- \rightarrow [\text{ML}_n]^{m-n}$

Таблица 2

2. По приёмам (вариантам) титрования

Прямое титрование	Непосредственное титрование анализируемого вещества титрованным раствором
Обратное титрование (по остатку)	Взаимодействие анализируемого вещества с избытком титранта, непрореагировавшую часть которого титруют вторым титрованным раствором
Заместительное титрование (по заместителю)	Взаимодействие анализируемого вещества со вспомогательным реагентом, в результате которого выделяется эквивалентное количество продукта (заместителя) реакции, который титруют титрованным раствором
Реверсивное титрование	Титрование известного объёма титранта раствором анализируемого вещества

Таблица 3

3. По способу титрования

Способ пипетирования	Титрование титрантом отдельных равных частей (аликвот) раствора анализируемого вещества, приготовленного из точной навески вещества в мерной колбе
----------------------	--

Способ отдельных навесок	Титрование титрантом нескольких близких по массе точных навесок анализируемого вещества
--------------------------	---

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ТИТРОВАННОГО РАСТВОРА

1. *Молярная концентрация* (C_M) – количество растворённого вещества ($n(X)$, моль) в 1 дм³ раствора.

2. *Молярная концентрация эквивалента* ($C_Э$) – количество эквивалентов вещества ($n_{эkv}(X)$, моль) в 1 дм³ раствора.

$$C_M = \frac{n(X)}{V}; \quad C_Э = \frac{n_{эkv}(X)}{V}; \quad C_M = \frac{m}{M \cdot V}; \quad C_Э = \frac{m}{M_Э \cdot V};$$

где m – масса вещества (г), M и $M_Э$ – молярная масса и молярная масса эквивалента вещества, V – объём раствора (дм³)

$$C_M = C_Э \cdot f_Э$$

Если фактор эквивалентности вещества равен 1, то $C_M = C_Э$.

Далее во всех методиках приведена концентрация титранта, выраженная в виде молярной концентрации эквивалента ($C_Э$).

3. *Титр раствора* ($T_{ТР}$) – масса вещества титранта в г (а) в 1 см³ раствора.

$$T_{ТР} = \frac{a_{в-ва}}{V_{р-ра}} = \frac{C_Э_{в-ва} \cdot M_Э_{в-ва}}{1000}$$

4. *Титр раствора по определяемому веществу* ($T_{ТР/X}$, титр соответствия, титриметрический фактор пересчёта) – масса определяемого вещества в г (a_x), соответствующая 1 см³ титрованного раствора.

$$T_{ТР/X} = \frac{C_Э_{ТР} \cdot M_Э_X}{1000} = \frac{C_Э_{ТР} \cdot f_Э \cdot M_X}{1000} = \frac{a_X}{V_{ТР}}$$

К установочным веществам для приготовления стандартных титрованных растворов предъявляются определённые требования:

1. вещество должно быть химически чистым;
2. состав его должен строго соответствовать химической формуле;
3. вещество должно быть устойчиво при хранении в твёрдом виде и в растворах;
4. молярная масса эквивалента должна быть достаточно большой.

Химические соединения, удовлетворяющие этим требованиям, называют первичными стандартами; титрованные растворы, приготовленные из них – стандартными (приготовленными). Титрованные растворы, приготовленные из других соединений, называют стандартизованными (установленными), поскольку их точная концентрация устанавливается путём стандартизации.

КОЭФФИЦИЕНТ ПОПРАВКИ

Титрованные растворы характеризуются *коэффициентом поправки* K_n – числом, показывающим, во сколько раз концентрация приготовленного раствора отличается от теоретически заданной концентрации.

Рекомендуемая величина K_n для проведения анализа

1. Государственная Фармакопея XIV издания:

$$K_n = 0,9800 \div 1,0200$$

2. ГОСТ «Методы приготовления титрованных растворов»,

$$K_{\text{п}} = 0,9700 \div 1,0300$$

При отклонении величины $K_{\text{п}}$ от указанных пределов титрованный раствор необходимо разбавить:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = (K_{\text{п}} - 1) \cdot V_{\text{ТР}} \quad \text{или укрепить: } m_{\text{в-ва}} = (1 - K_{\text{п}}) \cdot a_{\text{в-ва}}$$

СПОСОБЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТИТРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

Существует несколько способов приготовления титрованных растворов:

- по точной навеске (из первичных стандартов, соответствующие 4 требованиям: 1) химически чистое (х.ч.); 2) точно соответствует химической формуле; 3) неизменны при хранении в сухом виде и в растворе; 4) имеют большую массу эквивалента);
- по приблизительной навеске (из вторичных стандартов, которые не соответствуют первичным стандартам);
- из фиксанала;
- путём разведения растворов с известной концентрации.

Для повышения точности количественных аналитических определений применяют:

- «контрольное» титрование – титрование точно известного количества стандартного образца анализируемого вещества;
- «холостое» титрование (контрольный опыт) – титрование раствора по составу идентичного анализируемому (вспомогательные вещества, растворитель, индикатор), но без определяемого вещества;
- титрование «со свидетелем» – титрование анализируемого раствора до окраски «свидетеля», представляющего титруемый раствор в конечной точке титрования (соответствующий объём растворителя, индикатор, 1 капля титрованного раствора).

Таблица 4

Приготовление титрованных растворов

Операции	Стандартные растворы	Стандартизованные растворы
Приготовление	По точной навеске	По приблизительной навеске
Расчет навески вещества	$a_{\text{теор}} = T_{\text{ТР}} \cdot V_{\text{МК}}$	$a_{\text{теор}} = T_{\text{ТР}} \cdot V_{\text{МК}}$ (+ 5-10 %)
Взвешивание навески	На аналитических весах	На технических весах
Расчёт титра	$T = \frac{a_{\text{практ}}}{V_{\text{МК}}}$ - масса исходного вещества, содержащаяся в 1 см ³ раствора	$T_{\text{ТР}} = \frac{C_{\text{ТР}} \cdot M_{\text{Э}}}{1000}$ - масса определяемого вещества, соответствующая 1 см ³ титрованного раствора
Расчёт $K_{\text{п}}$	$K_{\text{п}} = \frac{a_{\text{пр}}}{a_{\text{т}}} = \frac{C_{\text{пр}}}{C_{\text{т}}} = \frac{T_{\text{пр}}}{T_{\text{т}}} = \frac{V_{\text{т}}}{V_{\text{пр}}}$	$K_{\text{п}} = \frac{a_{\text{пр. ст. в-ва}}}{T_{\text{ТР/ст в-ву}} \cdot V_{\text{ТР}}}$; $K_{\text{п}} = \frac{V_{\text{СТ}} \cdot K_{\text{СТ}}}{V_{\text{ТР}}}$

Примеры веществ	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$, KBrO_3 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, KIO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaCl	H_2SO_4 , HCl , NaOH , KOH , AgNO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KMnO_4 , NaNO_2 , NH_4SCN , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, I_2 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Методика приготовления	Точную навеску х.ч. вещества, рассчитанную для приготовления раствора заданной концентрации, количественно переносят в мерную колбу определенного объема и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды. Затем объем раствора доводят дистиллированной водой до метки, закрывают пробкой и перемешивают.	Приблизительную навеску вещества, рассчитанную для приготовления раствора определенной концентрации, переносят в сосуд, предварительно откалиброванный на необходимый объем и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды (при необходимости нагревают). После охлаждения объем раствора доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Далее проводят стандартизацию раствора.

ПРИМЕР РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 3. 10,00 г карбоната натрия растворили в 100,00 г воды.

Рассчитайте массовую долю растворенного вещества в растворе.

Решение

1. Вычисляют массу полученного раствора

$$m = m_1 + m_2,$$

где: m_1 – масса вещества;

m_2 – масса растворителя

$$m = 10 + 100 = 110,00 \text{ г раствора}$$

2. Рассчитывают массовую долю вещества, составляя пропорцию:

$$110 - 100\%$$

$$10 - x\%$$

$$x = \omega = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100\% = \frac{10 \cdot 100}{110} = 9,09\%$$

Пример 6. Приготовили 5,00 дм³ 0,1 моль/дм³ раствора с $K_{\text{П}} = 1,1110$.

Какой объем воды необходимо добавить, чтобы раствор стал точно 0,1000 моль/дм³?

Решение

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = (K_{\text{П}} - 1) \cdot V_{\text{раствора}} = (1,1110 - 1) \cdot 5000 = 555,00 \text{ см}^3$$

Пример 10. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора азотной кислоты, если титр данного раствора равен 0,002700 г/см³.

Решение

1. Записывают выражение титра раствора HNO₃

$$T_{\text{HNO}_3} = \frac{C_{\text{ЭHNO}_3} \cdot M_{\text{ЭHNO}_3}}{1000} = 0,002700 \text{ г/см}^3$$

2. Из данной формулы выводят значение $C_{\text{ЭHNO}_3}$

$$C_{\text{ЭHNO}_3} = \frac{T_{\text{HNO}_3} \cdot 1000}{M_{\text{ЭHNO}_3}}$$

$$f_{\text{ЭHNO}_3} = 1; M_{\text{ЭHNO}_3} = M_{\text{HNO}_3} = 63 \text{ г/моль}$$

$$C_{\text{ЭHNO}_3} = \frac{0,002700 \cdot 1000}{63} = 0,4285 \text{ моль/дм}^3$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора сульфата меди (II), если в 1,00 см³ этого раствора содержится 0,0200 г сульфата меди (II) (с учетом $f_a = 1/2$ и $f_a = 1$ соответственно).
2. Вычислите массу серной кислоты, содержащейся в 200,00 см³ раствора, если титр раствора равен 0,004904 г/см³.
3. Найдите титр раствора пятиводного тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³.
4. Рассчитайте какой объем воды нужно добавить к 25,00 см³ раствора йода с концентрацией $C(1/2 \text{ I}_2) = 0,0250$ моль/дм³, чтобы получить раствор с концентрацией $C(1/2 \text{ I}_2) = 0,0200$ моль/дм³.
5. Приготовили 3,00 дм³ 0,1 моль/дм³ раствора с $K_p = 1,2880$. Рассчитайте сколько необходимо добавить воды, чтобы раствор стал точной концентрации 0,1000 моль/дм³.

Лабораторная работа № 1

Тема работы: *Определение массовой доли пероксида водорода в растворе перманганатометрическим титрованием*

Методика: точный объём раствора пероксида водорода в количестве 10 см³ отмеривают из бюретки в мерную колбу вместимостью 100,00 см³. Прибавляют небольшое количество дистиллированной воды, перемешивают. Доводят объём раствора дистиллированной водой до круговой метки и вновь перемешивают. Из мерной колбы пипеткой отмеривают точный объём приготовленного раствора пероксида водорода (5 – 10 см³ – индивидуальное задание) и помещают в колбу для титрования. Для создания кислой реакции среды в колбу вносят цилиндром 5 см³ серной кислоты (1:5) и медленно титруют 0,1000 моль/дм³ раствором перманганата калия до слабо-розовой окраски, устойчивой около 30 сек. Титрование повторяют не менее трёх раз. Проводят расчет массовой доли пероксида водорода в растворе.

Лабораторная работа № 2

Тема работы: *Определение массовой доли хлорида кальция в растворе методом трилонометрического титрования*

Методика: точный объём раствора хлорида кальция ($5 - 10 \text{ см}^3$ – индивидуальное задание) помещают в колбу для титрования, прибавляют 5 см^3 аммиачного буферного раствора, $0,1 \text{ г}$ сухой индикаторной смеси – эриохрома тёмно-синиено и титруют $0,0500 \text{ моль/дм}^3$ раствором трилона Б до перехода красно-фиолетовой окраски раствора в сине-фиолетовую. Титрование повторяют 3 раза. Проводят расчет массовой доли хлорида кальция в растворе.

Лабораторная работа №3

Тема работы: *Определение массовой доли стрептоцида в образце нитритометрическим титрованием*

Методика: около $0,1 \text{ г}$ стрептоцида взвешивают на ручных весах, переносят навеску в сухой бюкс. Определяют массу бюкса с навеской. Навеску переносят в колбу для титрования и взвешивают пустой бюкс. По разности двух взвешиваний рассчитывают точную навеску ($a_{\text{пр}}$) стрептоцида. Операцию взятия навески повторяют два раза. В колбу для титрования вносят цилиндром 10 см^3 дистиллированной воды, 10 см^3 хлороводородной кислоты (1:2). После растворения навески прибавляют 30 см^3 воды, 10 см^3 бромида калия и смешанный индикатор (4 капли раствора тропеолина 00 и 2 капли метиленовой сини). Раствор охлаждают до $18 - 20^\circ \text{C}$ и титруют раствором $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ нитрита натрия до голубой окраски. Титрование повторяют 2 раза, результаты титрования записывают. Титрование повторяют 2 раза. Проводят расчет массовой доли стрептоцида в растворе.

ПРИМЕР РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Алгоритм решения

1. Записать уравнение реакции, лежащей в основе определения.
2. Установить вариант и способ титрования, фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента определяемого вещества.
3. Вычислить титр раствора по определяемому веществу.
4. Рассчитать массовое содержание определяемого вещества путем умножения вычисленного титра на объем израсходованного титранта.

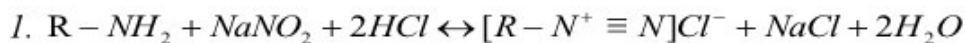
Пример 2. Вычислите массу гидроксида калия, содержащегося в навеске, если на ее титрование расходуется $20,15 \text{ см}^3$ раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента $0,2000 \text{ моль/дм}^3$.

Решение

1. $2\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
2. Прямое титрование, способ отдельных навесок, $f_3(\text{KOH}) = 1$,
 $M_3(\text{KOH}) = 56,11 \text{ г/моль}$
3.
$$T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KOH}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot M_{\text{KOH}}}{1000} = \frac{0,20 \cdot 56,11}{1000} = 0,01120 \text{ г/см}^3$$
4.
$$Q_{\text{KOH}} = T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KOH}} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,0112 \cdot 20,15 = 0,2256 \text{ г}$$

Пример. Рассчитайте объём раствора нитрита натрия с титром 0,003450 г/см³, который израсходовали на титрование навески сульфаниловой кислоты массой 0,1200 г.

Решение:



$$2. f_3(\text{сульфаниловой кислоты}) = 1; M_3(CK) = M = 173,19 \text{ г/моль}$$

$$f_3(NaNO_2) = 1; M_3(NaNO_2) = M = 69,00 \text{ г/моль}$$

$$T_{NaNO_2} = \frac{C_{\text{Э}(NaNO_2)} \cdot M_{\text{Э}(NaNO_2)}}{1000} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_{NaNO_2} = \frac{T_{NaNO_2} \cdot 1000}{M_{NaNO_2}} = \frac{0,003450 \cdot 1000}{69,00} = 0,0500 \text{ моль/дм}^3$$

$$3. T_{NaNO_2/CK} = \frac{C_{NaNO_2} \cdot M_{CK}}{1000} = \frac{0,0500 \cdot 173,19}{1000} = 0,008660 \text{ г/см}^3$$

$$4. V_{NaNO_2} = \frac{a_{CK}}{T_{NaNO_2/CK}} = \frac{0,1200}{0,008660} = 13,86 \text{ см}^3$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Рассчитайте, какую навеску (г) безводной соды нужно взять, чтобы на ее титрование израсходовалось 25,00 см³ 0,1000 моль/дм³ раствора серной кислоты.
2. Вычислите массу (г) уксусной кислоты в растворе, если на титрование раствора затрачивается 29,50 см³ 0,1000 моль/дм³ раствора гидроксида натрия.
3. На титрование 10,00 см³ раствора хлороводородной кислоты расходуется 11,50 см³ 0,1000 моль/дм³ раствора гидроксида натрия. Рассчитайте массовую долю (%) хлороводородной кислоты.
4. Рассчитайте граммовое содержание уксусной кислоты (г) в растворе, если на титрование затрачивается 20,00 см³ гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,0500 моль/дм³.
5. На титрование ионов железа (II) в растворе, полученном из лактата железа массой 0,2115 г, затратили 22,50 см³ раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/дм³. Рассчитайте массовую долю (%) ионов железа (II) в препарате.
6. В мерной колбе объемом 500,00 см³ приготовили раствор из 5г пероксида водорода. На титрование 25,00 см³ этого раствора затратили 38,00 см³ раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/дм³ и $K_{\text{п}} = 1,1250$. Рассчитайте массовую долю (%) пероксида водорода в образце.

7. Рассчитайте массу навески (г) сульфаниловой кислоты (M сульфаниловой кислоты = 173,19 г/моль), если на ее титрование израсходовали 12,00 см³ раствора нитрита натрия с молярной концентрацией 0,1020 моль/дм³.
8. На титрование навески 0,3000 г препарата стрептоцида (M стрептоцида = 172,21 г/моль) израсходовали 8,50 см³ раствора нитрита натрия с молярной концентрацией 0,1010 моль/дм³. Рассчитайте массовую долю (%) стрептоцида в образце.
9. Навеску образца 0,4112 г, содержащего перманганат калия, растворили в воде в мерной колбе объемом 100,00 см³. На титрование 10,00 см³ этого раствора в кислой среде израсходовали 12,50 см³ раствора нитрита натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³ и $K_p = 0,9803$. Рассчитайте массовую долю (%) перманганата калия в образце.
10. Рассчитайте массовую долю (%) сульфата железа(II) в растворе, если на титрование 15,00 см³ его израсходовали 20,50 см³ раствора нитрита натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ и $K_p = 0,9903$.
11. Рассчитайте навеску (г) нитрата серебра, необходимую для приготовления 500,00 см³ раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,0500 моль/дм³.
12. Навеску 0,3838 г технического бромида натрия растворили и оттитровали 23,80 см³ раствора нитрата серебра с $T_{AgNO_3/NaBr} = 0,006000$ г/см³. Рассчитайте массовую долю (%) бромида натрия в образце.
13. Вычислите массовую долю (%) сульфата меди (II) ($M = 249,68$ г/моль) в образце, если на титрование его навески массой 0,3768 г израсходовали 14,25 см³ 0,1 моль/дм³ раствора трилона Б с $K_p = 1,0010$.
14. Навеску шестиводного хлорида кальция массой 2,0000 г растворили в воде в мерной колбе объемом 200,00 см³. На титрование 10,00 см³ этого раствора израсходовали 9,80 см³ 0,05 моль/дм³ раствора трилона Б с $K_p = 0,9902$. Рассчитайте массовую долю (%) шестиводного хлорида кальция.
15. Вычислите массовую долю (%) лактата кальция ($M = 308,30$ г/моль) в лекарственном препарате, если на навеску препарата массой 0,2000 г израсходовали 10,00 см³ 0,05 моль/дм³ трилона Б с $K_p = 1,0020$.
16. Рассчитайте массовую долю (%) семиводного сульфата магния в образце, если на титрование навески образца массой 0,3438 г израсходовали 12,35 см³ 0,1000 моль/дм³ раствора трилона Б.

СОДЕРЖАНИЕ И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. На основании данных титриметрических исследований заполнить протоколы.
2. Решить задачи на прямой вариант титрования.

Протокол № 6

1. Тема работы: Определение массовой доли пероксида водорода в растворе перманганатометрическим методом
2. Метод анализа:
3. Реакция, лежащая в основе определения с указанием $f_{\text{экв}}$. H_2O_2 и молярной массы эквивалента ($M_{\text{э}}$) (методику см. в «Практикуме по аналитической химии»):

4. Вариант титрования:
5. Индикатор:
6. Вспомогательные вещества и условия проведения анализа:
7. Навеска (объём) пероксида водорода.

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \text{ г/см}^3 \quad a_{\text{H}_2\text{O}_2} = V_{\text{H}_2\text{O}_2} =$$

8. Способ выполнения работы:
9. Объём мерной колбы, объём пипетки

$$V_{\text{м.к.}} = \quad V_{\text{пип}} = \quad a_{\text{факт.}} =$$

10. Титрованный раствор KMnO_4

$$K_{\text{п. KMnO}_4} = \quad C_{\text{теор. KMnO}_4} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

Объёмы титрованного KMnO_4 , пошедшие на титрование

$$V_1 = \quad ; V_2 = \quad ; V_3 = \quad ; \bar{V}_{\text{KMnO}_4} = \quad ;$$

11. Расчёты результатов анализа.

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2} =$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}_2} = \quad \omega_{\text{H}_2\text{O}_2} =$$

Протокол № 7

1. Тема работы: *Определение массовой доли хлорида кальция в растворе трилонометрическим методом*
2. Метод анализа:
3. Реакции, лежащие в основе определения и молярной массы эквивалента (методику см. в «Практикуме по аналитической химии»):
4. Вариант титрования:
5. Индикатор:
6. Вспомогательные вещества и условия проведения анализа:
7. Навеска (объём) хлорида кальция:

$$\rho_{\text{CaCl}_2} = 1 \text{ г/см}^3, \quad a_{\text{пр. CaCl}_2} = a_{\text{факт. CaCl}_2} = V_{\text{CaCl}_2} =$$

8. Титрованный раствор трилона Б

$$K_{\text{п. тр.Б}} = \quad C_{\text{теор. тр.Б}} = 0,05 \text{ моль/дм}^3;$$

9. Объёмы раствора трилона Б, израсходованные на три титрования

$$V_1 = \quad ; V_2 = \quad ; V_3 = \quad ; \bar{V}_{\text{тр.Б}} = \quad ;$$

10. Расчёт результатов анализа (Q , ω).

$$T_{\text{тр.Б/CaCl}_2} =$$

$$Q_{\text{CaCl}_2} = \quad \omega_{\text{CaCl}_2} =$$

Протокол № 8

1. Тема работы: *Определение массовой доли стрептоцида в образце нитритометрическим методом*
2. Метод анализа:
3. Реакции, лежащие в основе метода (методику см. в «Практикуме по аналитической химии»):
4. Вариант титрования:
5. Индикатор:
6. Вспомогательные вещества и условия проведения анализа:
7. Навеска стрептоцида ($a_{\text{пр.}}$): $a_{\text{пр. стрептоцида}}^1 =$

$$a_{\text{пр. стрептоцида}}^2 =$$

8. Способ выполнения анализа:

9. Титрованный раствор NaNO_2 :

$$K_{\text{п NaNO}_2} =$$

$$C_{\text{теор. NaNO}_2} = 0,05 \text{ моль/дм}^3;$$

10. Объемы NaNO_2 , пошедшие на титрование стрептоцида:

$$V_1 =$$

$$V_2 =$$

11. Расчеты результатов анализа:

$$T_{\text{NaNO}_2/\text{стрептоцида}} =$$

$$Q_{\text{стрептоцида}}^1 =$$

$$Q_{\text{стрептоцида}}^2 =$$

$$\omega_{\text{стрептоцида}}^1 =$$

$$\omega_{\text{стрептоцида}}^2 =$$

$$\bar{\omega}_{\text{стрептоцида}} =$$

Занятие № 3, 4

ТЕМА: ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРАХ ВАРИАНТОМ ЗАМЕСТИТЕЛЬНОГО И ОБРАТНОГО ТИТРОВАНИЯ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: освоить определение массовой доли веществ в растворах методами кислотно-основного и осадительного титрования с использованием вариантов заместительного и обратного титрования.

ЗАДАЧИ

1. Освоить классификацию вариантов и способов титрования.
2. Выполнить лабораторную работу по определению массовой доли борной кислоты в растворе методом кислотно-основного титрования (вариант замещения).
3. Выполнить лабораторную работу по определению массовой доли бромида калия в растворе argentометрическим методом (вариант обратного титрования).
4. Научиться решать расчетные задачи по определению массовой доли веществ заместительным и обратным вариантами титрования.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Кислотно-основное титрование. Примеры определения веществ заместительным вариантом титрования.
2. Argentометрическое титрование. Классификация метода в зависимости от применяемого индикатора.
3. Кислотно-основное титрование, основное уравнение метода. Титрованные растворы алкали- и ацидиметрии. Варианты титрования.
4. Осадительное титрование (основные уравнения argentометрии, меркурометрии, тиоционатометрии). Варианты титрования в argentометрии. Примеры.
5. Индикаторы осадительного титрования, их характеристика (осадительные, адсорбционные, комплексообразующие).

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература:

1. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия : учебник / М. Ю. Харитонов. - Москва : ГЭОТАР - Медиа, 2020. - 320 с. - ISBN 978-5-9704-5478-7. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970454787.html>. - Режим доступа : по подписке.

2. Бабков, А. В. Химия : учебник / А. В. Бабков, Т. И. Барабанова, В. А. Попков. - Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2020. - 352 с. : ил. - 352 с. - ISBN 978-5-9704-6149-5. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970461495.html>. - Режим доступа : по подписке.

6.1. Дополнительная литература:

1. Кучеренко, С. В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учебное пособие / С. В. Кучеренко, В. В. Демьян, И. Ю. Жукова. — Ростов-на-Дону : Донской государственный технический университет, 2020. — 98 с. — ISBN 978-5-7890-1809-5. — Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/118023.html>. — Режим доступа: для авторизир. пользователей. - DOI: <https://doi.org/10.23682/118023>

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПОЛОЖЕНИЯ ТЕМЫ

Лабораторная работа № 1

Тема работы: *Определение массовой доли борной кислоты в растворе алкалиметрическим титрованием (титрование по заместителю)*

Методика: 3 – 8 см³ раствора борной кислоты помещают в колбу для титрования, прибавляют 5 см³ глицерина (1:1), нейтрализованного по фенолфталеину, 1 – 2 капли раствора фенолфталеина и титруют 0,1000 моль/дм³ раствором гидроксида натрия до розовой окраски раствора. Прибавляют ещё 1 см³ нейтрализованного глицерина. В случае исчезновения розовой окраски продолжают титрование до появления розовой окраски. Титрование повторяют 3 раза. Проводят расчет массовой доли борной кислоты в растворе.

Лабораторная работа № 2

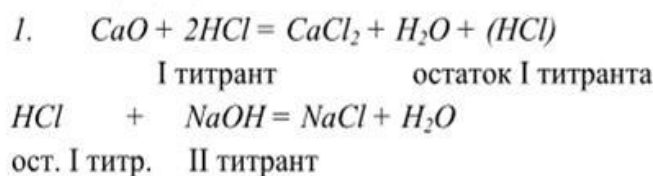
Тема работы: *Определение массовой доли бромида калия в растворе аргентометрическим титрованием (метод Фольгарда, обратное титрование)*

Методика: точный объём раствора бромида калия (5 – 10 см³ – индивидуальное задание) отмеривают из бюретки в колбу для титрования, прибавляют из бюретки 5 см³ 0,0500 моль/дм³ раствора нитрата серебра, 10 капель раствора железо-аммониевых квасцов (ЖАК) и титруют 0,0500 моль/дм³ раствором тиоцианата аммония до розовой окраски раствора над осадком. Титрование повторяют 3 раза. Проводят расчет массовой доли бромида калия в растворе.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 3. Навеску оксида кальция растворили в мерной колбе на 100,00 см³ в хлороводородной кислоте с концентрацией 0,1 моль/дм³ и K_п=0,9800. На 15,00 см³ полученного раствора затратили 10,00 см³ гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм³ и K_{пNaOH} = 0,9800. Определите массу оксида кальция, содержащегося в навеске.

Решение



2. Обратное титрование, способ пипетирования

$$f_{\text{CaO}} = 1/2; M_{\text{CaO}} = 1/2 M_{\text{CaO}} = 1/2 \times 56 = 28,00 \text{ г/моль}$$

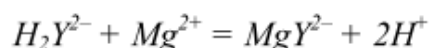
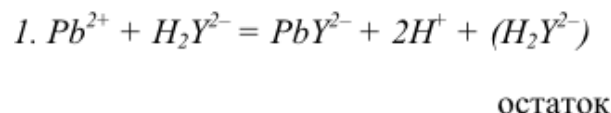
3. Расчёт содержания CaO в аликвотной части раствора (в 15,00 см³ раствора)

$$Q_{\text{CaO}} = T_{\text{HCl/CaO}}^T (V_{\text{HCl}} \cdot K_{\text{пHCl}} - V_{\text{NaOH}} \cdot K_{\text{пNaOH}}) = \frac{M_{\text{CaO}}}{1000} (V_{\text{HCl}} \cdot K_{\text{пHCl}} \cdot C_{\text{HCl}}^{\text{теор}} - V_{\text{NaOH}} \cdot K_{\text{пNaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}^{\text{теор}}) =$$

$$= \frac{M_{\text{CaO}}}{1000} (15 \cdot 0,9800 \cdot 0,1000 - 10 \cdot 0,9800 \cdot 0,1000) = \frac{28}{1000} (1,47 - 0,98) = 0,0137 \text{ г}$$

Пример 2. Определите массу свинца (II) в растворе, если после прибавления 25,00 см³ 0,0100 моль/дм³ раствора трилона Б, на его избыток израсходовали 5,50 см³ 0,0100 моль/дм³ раствора сульфата магния.

Решение:



остаток

$$2. f_{\text{Pb}^{2+}} = 1; M_{\text{Pb}^{2+}} = M = 207,21 \text{ г/моль}$$

3. Вариант обратного титрования, способ отдельных навесок.

4. Рассчитывают массу Pb²⁺ по формуле обратного титрования:

$$Q_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{M_{\text{Pb}^{2+}} [V(\text{ТрБ}) \cdot C(\text{ТрБ}) - V_{\text{MgSO}_4} \cdot C_{\text{MgSO}_4}]}{1000} = \frac{207,21 \cdot (25,00 \cdot 0,01 - 5,50 \cdot 0,01)}{1000} = 0,0404$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Рассчитайте массовую долю (%) карбоната кальция, если к навеске 0,2000 г прибавили 20,00 см³ 0,206 моль/дм³ раствора хлороводородной кислоты с K_п=0,9940. Остаток кислоты оттитровали 6,50 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,2 моль/дм³ и K_п=1,0156.
2. К навеске образца массой 0,1832 г, содержащего гидроксид натрия, добавили избыток 50,00 см³ раствора серной кислоты с молярной

концентрацией эквивалента $0,1 \text{ моль/дм}^3$ и $K_{\text{п}} = 0,9872$. Остаток кислоты оттитровали $15,60 \text{ см}^3$ гидроксида калия с молярной концентрацией $0,1000 \text{ моль/дм}^3$. Рассчитайте массовую долю (%) гидроксида натрия в образце.

3. На титрование раствора, полученного растворением $3,1580 \text{ г}$ гидроксида калия расходуется $17,45 \text{ см}^3$ $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ хлороводородной кислоты. Рассчитайте массовую долю (%) гидроксида калия в образце.
4. В мерной колбе объемом $1000,00 \text{ см}^3$ растворили неизвестное количество дигидрата щавелевой кислоты. На титрование $50,00 \text{ см}^3$ этого раствора расходуется $60,90 \text{ см}^3$ $0,1025 \text{ моль/дм}^3$ раствора гидроксида натрия. Определите массу (г) щавелевой кислоты ($M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126,08 \text{ г/моль}$).
5. Навеску образца, содержащего нитрат кальция, массой $0,3456 \text{ г}$ обработали раствором щавелевой кислоты, выпавший осадок отфильтровали и промыли дистиллированной водой. Полученный осадок растворили в кислоте и оттитровали $10,90 \text{ см}^3$ раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента $0,1 \text{ моль/дм}^3$ и $K_{\text{п}} = 1,0110$. Рассчитайте массовую долю (%) нитрата кальция в образце.
6. К раствору йодида калия, содержащему серную кислоту, прибавили $20,00 \text{ см}^3$ перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента $0,1 \text{ моль/дм}^3$ и $K_{\text{п}} = 1,1000$ и выделившийся йод оттитровали $25,90 \text{ см}^3$ тиосульфата натрия. Рассчитайте молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия.
7. Рассчитайте массовую долю (%) формальдегида в образце, если его навеску массой $0,2879 \text{ г}$ растворили в воде, добавили $50,00 \text{ см}^3$ раствора йода с молярной концентрацией эквивалента $0,1000 \text{ моль/дм}^3$. На титрование остатка йода израсходовали $15,20 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией $0,1000 \text{ моль/дм}^3$.
8. Рассчитайте массовую долю (%) хлорида натрия в изотоническом растворе ($\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$), если к $10,00 \text{ см}^3$ раствора прибавили $50,00 \text{ см}^3$ $0,05 \text{ моль/дм}^3$ раствора нитрата серебра с $K_{\text{п}} = 1,0080$, на титрование избытка которого израсходовали $21,00 \text{ см}^3$ $0,05 \text{ моль/дм}^3$ раствора тиоцианата аммония с $K_{\text{п}} = 0,9820$.

СОДЕРЖАНИЕ И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. На основании данных титриметрических исследований заполнить протоколы.
2. Решить задачи на заместительный и обратный варианты титрования.

Протокол № 8

1. Тема работы: *Определение массовой доли борной кислоты в растворе алкалометрическим титрованием (титрование по заместителю)*
2. Метод анализа:
3. Реакция, лежащая в основе определения с указанием $f_{\text{экв}}$ борной кислоты и молярной массы эквивалента ($M_{\text{э}}$) (методику см. в «Практикуме по аналитической химии»):
4. Индикатор:
5. Вспомогательные вещества и условия проведения анализа:

6. Навеска (объём) борной кислоты: $a_{\text{пр. H}_3\text{BO}_3} = V_{\text{H}_3\text{BO}_3} =$

7. Способ выполнения работы:

8. Титрованный раствор NaOH

$K_{\text{п NaOH}} =$

$C_{\text{теор. NaOH}} = 0,1 \text{ моль/дм}^3;$

9. Объёмы титрованного раствора NaOH, пошедшие на титрование:

$V_1 =$; $V_2 =$; $V_3 =$; $\bar{V}_{\text{NaOH}} =$

10. Расчёты результатов анализа.

$T_{\text{NaOH/H}_3\text{BO}_3} =$

$Q_{\text{H}_3\text{BO}_3} =$

$\omega_{\text{H}_3\text{BO}_3} =$

Протокол № 9

1. Тема работы: *Определение массовой доли бромида калия в растворе argentометрическим титрованием (метод Фольгарда, обратное титрование)*

2. Метод анализа:

3. Реакции, лежащие в основе определения и молярной массы эквивалента (методику см. в «Практикуме по аналитической химии»):

4. Вариант титрования:

5. Индикатор:

6. Вспомогательные вещества и условия проведения анализа:

7. Навеска (объём) бромида калия.

$\rho_{\text{KBr}} = 1 \text{ г/см}^3,$

$a_{\text{KBr}} = V_{\text{KBr}} =$

8. Способ выполнения работы:

9. Титрованные растворы:

раствор AgNO_3

$K_{\text{п AgNO}_3} =$

$C_{\text{теор. AgNO}_3} =$

$0,05 \text{ моль/дм}^3; V_{\text{AgNO}_3} =$

раствор NH_4SCN

$K_{\text{п NH}_4\text{SCN}} =$

$C_{\text{теор. NH}_4\text{SCN}} = 0,05 \text{ моль/дм}^3;$

Объёмы NH_4SCN , пошедшие на титрование избытка первого титрованного раствора AgNO_3 :

$V_1 =$; $V_2 =$; $V_3 =$; $\bar{V}_{\text{NH}_4\text{SCN}} =$;

10. Расчёты результатов анализа Q, ω .

$T_{\text{TP/KBr}} =$

$Q_{\text{KBr}} =$

$\omega_{\text{KBr}} =$

Тематика контрольных вопросов для подготовки к контрольной работе

1. Титриметрический анализ, достоинства и недостатки. Основной приём и основной закон титриметрии.
2. Точка эквивалентности (теоретическая точка конца титрования), конечная точка конца титрования. Различные способы индикации в титриметрических методах анализа.
3. Классификация титриметрических методов по типу реакций, лежащих в основе метода, по варианту титрования. Примеры.

4. Классификация титриметрических методов анализа по типу химических реакций, лежащих в основе определения. Достоинства и недостатки методов титриметрии.
5. Способы выражения концентрации титрованных растворов. Поправочный коэффициент и способы его установления: укрепление и разбавление титрованных растворов.
6. Кислотно-основные индикаторы, их рабочие характеристики: интервал перехода окраски, показатель титрования. Способы выбора индикатора для титрования: эмпирический, по кривой титрования.
7. Индикаторы осадительного титрования, их характеристика (осадительные, адсорбционные и комплексообразующие).
8. Индикаторы комплексометрического титрования, их характеристика (специфические, металлохромные и pH-индикаторы).
9. Методы кислотно-основного титрования: классификация, основное уравнение методов, требования к реакциям.
10. Ацидиметрия: обоснование и основное уравнение метода. Варианты титрования, возможности метода, достоинства и недостатки.
11. Методы окислительно-восстановительного титрования: классификация, титрованных растворов факторы эквивалентности и молярные массы эквивалентов, основные уравнения методов, требования к применяемым реакциям.
12. Перманганатометрия, обоснование и основное уравнение метода. Условия, варианты и возможности метода. Примеры определения восстановителей.
13. Нитритометрия: обоснование и основные уравнения метода. Условия и возможности методов нитрозирования и диазотирования.
14. Йодометрия: обоснование и основное уравнение, титрованные растворы и возможности метода. Определение окислителей и восстановителей. Примеры.
15. Броматометрия: обоснование и основное уравнение метода. Варианты броматометрического определения органических соединений.
16. Аргентометрия, обоснование и основное уравнение метода. Классификация по характеру-применяемых индикаторов.
17. Комплексометрия: основное уравнение метода, варианты титрования, условия, индикация, возможности метода.
18. Способы приготовления титрантов. Приготовление титрованного раствора: хлороводородной кислоты, гидроксида натрия, перманганата калия, нитрита натрия, нитрата серебра, трилона Б.
19. Определение методом кислотно-основного титрования: обоснование, уравнения, вариант титрования, индикация, расчётные формулы: борной кислоты, гидрокарбоната натрия.
20. Определение пероксида водорода перманганатометрией: обоснование, уравнения реакций, вариант титрования, индикация, условия, расчётные формулы.

21. Определения нитритометрическим методом. Обоснование метода, уравнение реакции, вариант титрования, условия титрования, индикация, расчетные формулы: стрептоцида, новокаина.
22. Определение бромида калия методом Фольгарда: обоснование, уравнения реакций, вариант титрования, условия, индикация, расчётные формулы.
23. Определение массовой доли сульфата магния в растворе комплексонометрическим методом, обоснование, уравнение реакции, вариант титрования, индикация, условия, расчётные формулы.

Занятие № 5

ТЕМА: ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: закрепить знания обучающихся по фотометрическим методам анализа.

ЗАДАЧИ

1. Получить навыки работы на фотоколориметрах.
2. Научиться проводить количественный анализ индивидуальных веществ фотометрическим методом.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Сформулируйте закон Бугера-Ламберта-Бера.
2. Приведите принципиальную схему устройства фотометра.
3. Физический смысл коэффициента светопоглощения. Факторы, влияющие на него.
4. Способы расчёта концентраций в фотоэлектроколориметрии
5. Инструментальные методы анализа, их особенности и возможности. Использование в качественном и количественном анализе. Примеры. Классификация инструментальных методов анализа (по измеряемому аналитическому сигналу, способу измерения). Достоинства и недостатки.
6. Основные способы определения концентрации веществ в инструментальных методах анализа (по градуировочному графику, метод одного стандарта, метод добавок стандарта). Примеры использования.
7. Оптические методы анализа. Определение и классификация (по характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом, по используемой области электромагнитного спектра).
8. Молекулярно-абсорбционные методы анализа. Обоснование. Оптическая плотность и пропускание, связь между ними. Электронные спектры поглощения. Колориметрия, фотоколориметрия, спектрофотометрия. Сущность, используемые приборы. Возможности, достоинства, недостатки. Основной закон светопоглощения, его математическое выражение. Причины отклонения от закона Бугера - Ламберта - Бера. Удельный и молярный коэффициенты светопоглощения, их физический смысл и значение, связь между ними.

9. Основные этапы и оптимальные условия фотометрических определений (выбор фотометрической реакции, аналитической длины волны, концентрации вещества и толщины поглощающего слоя, раствора сравнения). Требования к фотометрическим реакциям. Способы определения концентрации веществ в фотометрии на примере определения содержания хлорида кобальта (II) в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература:

1. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия : учебник / М. Ю. Харитонов. - Москва : ГЭОТАР - Медиа, 2020. - 320 с. - ISBN 978-5-9704-5478-7. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970454787.html>. - Режим доступа : по подписке.
2. Бабков, А. В. Химия : учебник / А. В. Бабков, Т. И. Барабанова, В. А. Попков. - Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2020. - 352 с. : ил. - ISBN 978-5-9704-6149-5. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970461495.html>. - Режим доступа : по подписке.

6.1. Дополнительная литература:

1. Кучеренко, С. В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учебное пособие / С. В. Кучеренко, В. В. Демьян, И. Ю. Жукова. — Ростов-на-Дону : Донской государственный технический университет, 2020. — 98 с. — ISBN 978-5-7890-1809-5. — Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/118023.html>. — Режим доступа: для авторизир. пользователей. - DOI: <https://doi.org/10.23682/118023>

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПОЛОЖЕНИЯ ТЕМЫ

В зависимости от способа фиксирования поглощения молекулярно-абсорбционные методы подразделяются на визуальные (колориметрия) и фотоэлектрические (фотоколориметрия и спектрофотометрия).

Колориметрический метод основан на визуальном сравнении интенсивности окрасок исследуемого и стандартного растворов.

Фотоколориметрический метод основан на измерении количества поглощенного веществом монохроматического излучения (потока фотонов с разными частотами).

Спектрофотометрический метод основан на измерении количества поглощенного веществом монохроматического излучения (потока фотонов с одинаковой частотой).

Таблица 5

Основные величины, используемые в фотометрии

Величина	Сим-вол	Определение	Формула	Размерность
Интенсивность	I	Количество поглощенной энергии при длине волны спектральной линии		
Пропускание	T	Отношение интенсивностей прошедшего и падающего излучений	$T = \frac{I_t}{I_0}$	%
Оптическая плотность (поглощение, экстинкция)	A (D)	Десятичный логарифм отношения интенсивностей падающего и прошедшего излучений	$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = \lg \frac{1}{T}$ $= -\lg T$	
Молярный коэффициент поглощения	ϵ	Оптическая плотность одномолярного раствора вещества при толщине слоя 1 см.	$\epsilon_\lambda = \frac{A}{C_M \cdot l}$	дм ³ · моль ⁻¹ · см ⁻¹
Удельный коэффициент поглощения	$E_{1\text{см}}^{1\%}$	Оптическая плотность однопроцентного раствора вещества при толщине слоя 1 см.	$E_{1\text{см}}^{1\%} = \frac{A}{C_{\%} \cdot l}$	дм ³ ·г ⁻¹ · см ⁻¹ ·10
Толщина слоя	l			см

Величина молярного коэффициента поглощения (ϵ) отражает способность вещества поглощать свет, зависит от природы вещества и длины волны поглощаемого излучения, характеризует чувствительность фотометрических определений.

Графическая зависимость оптической плотности или молярного коэффициента поглощения от длины волны или частоты падающего света называется спектром поглощения.

s – полуширина полосы поглощения (характеризует степень размытости поглощения).

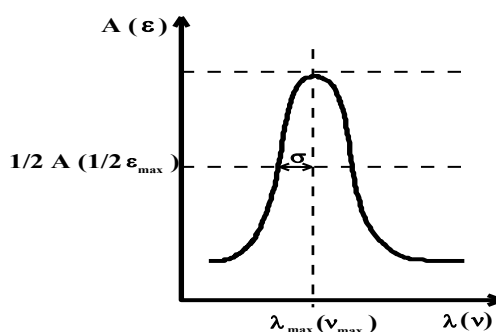


Рис.1. Графическая зависимость оптической плотности или молярного коэффициента поглощения от длины волны или частоты падающего света

Прибор для измерения светопоглощения состоит из ряда узлов, соединенных в определенной последовательности.

Принципиальная схема устройства фотометров



В зависимости от исследуемой области спектра используют разные источники, селекторы и детекторы.

В современных регистрирующих приборах световой поток делится на два одинаковых пучка, один из которых проходит через исследуемый раствор, а другой - через раствор сравнения, причем разность интенсивностей световых потоков, прошедших через кюветы, сравнивается автоматически. Таким образом, измеряют не абсолютное значение оптической плотности, а разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора сравнения.

Раствором сравнения могут быть растворители (вода, этанол, хлороформ и др.), раствор, содержащий все компоненты, что и в измеряемом растворе, за исключением компонента, подлежащего определению (прямая фотометрия) или стандартный раствор (дифференциальная фотометрия).

Таблица 6

Характеристика фотометрических методов

	Фотоколориметрия	Спектрофотометрия
Приборы	Фотоэлектроколориметры (КФК-3-01-30МЗ; КФК-3КМ; КФК-5М; КФК-2МП; КФК-2, 3; ПромЭкоЛаб ПЭ-5300В; ПЭ-5400ви)	Спектрофотометры (В-1100 Эквью; СФ-2000, 2000-02; Unico 1200, 2100, 2800, 2804, 2803, 2802S; XION 500; DR-2800, 5000 HACH LANGE)
Область спектра	Видимая	Видимая и ультрафиолетовая
Источник излучения	Лампа накаливания или галогенная	В видимой области - лампа накаливания, в ультрафиолетовой - "водородная", "дейтериевая" лампа.
Селектор	Светофильтры, выделяющие световой поток определенного диапазона длин волн (полихроматическое излучение).	Монохроматор (призмы и дифракционные решетки), выделяющий луч света определенной длины волны (монохроматическое излучение)
Кюветы	Стеклянные	Кварцевые
Детектор	Фотоэлемент	Фотоэлемент
Объекты анализа	Окрашенные вещества	Бесцветные и окрашенные вещества

Каждое вещество характеризуется своей системой энергетических уровней, поэтому спектры веществ различаются как по числу полос, так и по их положению в шкале длин волн, что лежит в основе идентификации веществ.

Качественный анализ вещества фотометрическим методом включает:

1. Определение оптической плотности при указанной длине волны;
2. Определение удельного или молярного показателя поглощения при максимальной длине волны;
3. Сравнение полученного спектра со спектром стандартного вещества.

Количественный анализ сводится к следующему:

Навеску анализируемого образца растворяют в подходящем растворителе, при необходимости переводят с помощью вспомогательного реагента в окрашенное соединение и измеряют его оптическую плотность при условиях, указанных в соответствующей методике. После чего определяют концентрацию раствора одним из способов, приведенных ниже.

Основным условием для количественного анализа вещества является соблюдение *закона Бугера-Ламберта-Бера*: количество электромагнитного излучения, поглощенного веществом, прямо пропорционально концентрации поглощающих частиц и толщине слоя.

Математическое выражение основного закона светопоглощения:

1. в экспоненциальной форме $I_t = I_0 \cdot e^{-kCl}$

2. в логарифмической форме $A = k^1 \cdot C \cdot l$, $\left(k^1 = \frac{k}{2.3}\right);$

где k – молярный (ϵ) или удельный (E) коэффициент поглощения

Графическая зависимость оптической плотности от концентрации поглощающих частиц называется градуировочным графиком.

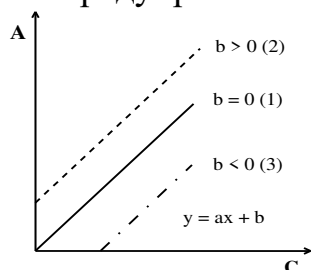


Рис. 2. Графическая зависимость оптической плотности от концентрации поглощающих частиц

Полученная прямая (при подчинении раствора закону Бугера-Ламберта-Бера) описывается уравнением $y = ax + b$, где: x - концентрация раствора; a - коэффициент, равный коэффициенту поглощения (тангенс угла наклона прямой); b - отрезок на оси оптической плотности, отсекаемый прямой, т.е. значение оптической плотности раствора сравнения.

Содержание анализируемых веществ рассчитывают одним из приведенных способов:

1. Способ градуировочного графика

Готовят серию эталонных растворов анализируемого вещества, измеряют их оптическую плотность при определенной длине волны, по полученным данным строят график в координатах $A - C$. Измерив оптическую плотность определяемого раствора A_x , по градуировочному графику методом интерполяции находят искомую концентрацию вещества в растворе C_x .

Градуировочные графики необходимо периодически проверять и каждый раз чертить заново для нового прибора и новой серии реактивов.

2. Расчетный способ по величине молярного (ϵ_{λ}) или удельного ($E_{1\text{см}}^{1\%}$) коэффициентов поглощения. $C_M = \frac{A}{\epsilon_{\lambda} \cdot l}$; $C_{\%} = \frac{A}{E_{1\text{см}}^{1\%} \cdot l}$

Значения коэффициентов поглощения находят экспериментальным путем или в нормативной документации.

3. Способ стандарта

Способ заключается в измерении оптических плотностей анализируемого раствора A_X и стандартного раствора $A_{\text{СТ}}$ при одном режиме работы прибора (с одинаковым раствором сравнения). $C_X = \frac{C_{\text{СТ}} \cdot A_X}{A_{\text{СТ}}}$

4. Способ добавок стандарта

Способ заключается в измерении оптической плотности анализируемого раствора A_X до и после добавки стандартного раствора. $C_X = \frac{C_{\text{СТ}} \cdot A_X}{A_{X+\text{СТ}} - A_X}$

Последовательность фотометрических определений

1. Подготовка анализируемого образца: взятие точной навески вещества, растворение и при необходимости проведение фотометрической реакции для получения окрашенного соединения.
2. Приготовление стандартного раствора вещества.
3. Приготовление серии эталонных растворов путём взятия и разведения аликвотных частей стандартного раствора и проведения фотометрической реакции.
4. Выбор аналитической длины волны путём измерения оптической плотности эталонного раствора со средней концентрацией при разных длинах волн (светофильтрах). По полученным данным строят график зависимости оптической плотности раствора от длины волны. Для дальнейшей работы выбирают длину волны, для которой наблюдается максимум оптической плотности.
5. Выбор толщины фотометрируемого слоя (кюветы) путём измерения оптической плотности этого же эталонного раствора при аналитической длине волны в кюветах с толщиной от 0,1 до 5 см. Основным критерием выбора кювет является оптимальное значение оптической плотности, которое должно находиться в пределах 0,2 - 0,8. Кюветы, применяемые для испытуемого и контрольного растворов, должны быть одинаковыми и иметь одну и ту же спектральную пропускную способность.

До и после работы кюветы следует вымыть спиртоэфирной смесью, затем дистиллированной водой, убрать излишки жидкости с наружной стороны кюветы фильтровальной бумагой. Перед заполнением кюветы её следует сполоснуть небольшой порцией исследуемого раствора, чтобы его концентрация не изменилась вследствие разбавления водой. Жидкость наливается в кювету не ниже указанной на ней черты, что позволяет избежать ошибок, связанных с неодинаковыми процессами отражения и рассеяния светового излучения. Обращаться с кюветами нужно осторожно, брать их рекомендуется за непрозрачные нерабочие грани. Не следует надолго оставлять кюветы с раствором.

6. Измерение оптических плотностей эталонных растворов от меньшей концентрации к большей при выбранных оптимальных условиях.
7. Построение градуировочного графика по полученным результатам и расчёт коэффициентов поглощения.
8. Измерение оптической плотности анализируемого раствора.
9. Расчёт содержания определяемого вещества (по градуировочному графику, по стандартному веществу и с учетом коэффициента светопоглощения).

Лабораторная работа № 1.

Тема работы: Определение массовой доли хлорида кобальта (II) в растворе

Приготовление стандартного 10 % раствора хлорида кобальта

Методика: 10 г (точная навеска) хлорида кобальта (II) в количестве взвешивают на аналитических весах, переносят в мерную колбу объемом 100,00 см³, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды с добавлением 20 см³ 2 моль/дм³ H₂SO₄, доводят водой до метки и перемешивают.

Приготовление эталонных растворов

Методика: в пять мерных колб объемом 25,00 см³ вносят из бюретки 2, 4, 6, 8, 10 см³ приготовленного 10 % раствора хлорида кобальта (II), прибавляют 1 см³ 2 моль/дм³ раствора серной кислоты, доводят объёмы мерных колб водой до метки, перемешивают.

Выбор аналитической длины волны

Методика: измеряют оптическую плотность эталонного раствора № 3 на фотоколориметре в кювете толщиной 1 см относительно раствора сравнения при разных длинах волн (светофильтрах). В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Проводят два параллельных измерения, результаты которых заносят в таблицу.

По полученным данным строят график зависимости оптической плотности раствора от длины волны. Для дальнейшей работы выбирают ту длину волны $\lambda_{\max}$, при которой наблюдается максимум оптической плотности.

Измерение оптических плотностей эталонных растворов

Методика: измеряют оптическую плотность приготовленных эталонных растворов в кювете толщиной 1 см при выбранной аналитической длине волны относительно раствора сравнения, проводят два параллельных измерения и заносят результаты в таблицу.

Рассчитывают удельный коэффициент поглощения для каждого эталонного раствора: $E_i = \frac{A_i}{C_{\%} \cdot l}$

Из пяти рассчитанных значений удельных коэффициентов поглощения находят среднее значение: $\bar{E} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} E_i^{\lambda_{\max}}$:

Построение градуировочного графика:

Строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию растворов С (%), а на оси ординат - оптическую плотность А.

Определение концентрации хлорида кобальта (II) в растворе:

Методика: точный объём раствора (индивидуальное задание) помещают в мерную колбу вместимостью 25 см³, прибавляют 1 см³ 2 моль/дм³ раствора серной кислоты доводят объём водой до метки, перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученного раствора при ранее найденных условиях.

1. По градуировочному графику находят концентрацию C (%) анализируемого раствора.
2. Рассчитывают концентрацию анализируемого раствора по значению удельного коэффициента поглощения $E_{1\text{см}}^{1\%}$ $C_{\%} = \frac{A}{E \cdot l}$
3. Рассчитывают концентрацию анализируемого раствора по способу стандарта, используя экспериментальные данные выданного эталонного раствора ($A_{\text{СТ}}, C_{\text{СТ}}$) $C_X = \frac{C_{\text{СТ}} \cdot A_X}{A_{\text{СТ}}}$

ПРИМЕР РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 2. Оптическое поглощение раствора хлорида кобальта (II) в кювете толщиной 2 см равно 0,470. Стандартный раствор, содержащий $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ этого же вещества в кювете толщиной 3 см, имеет оптическую плотность 0,760. Определите молярную концентрацию раствора анализируемого вещества.

Решение

Расчёт концентрации проводят, используя способ стандарта:

$$C_X = \frac{C_{\text{СТ}} \cdot \ell_{\text{СТ}} \cdot A_X}{\ell_X \cdot A_{\text{СТ}}} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 0,470}{2 \cdot 0,760} = 4,64 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Оптическая плотность раствора окрашенного соединения, содержащего 1 мг/дм³ ионов железа (III) в монохроматическом свете с толщиной слоя 3 см равна 0,450. Определите молярный коэффициент светопоглощения ионов железа (III).
2. Оптическая плотность окрашенного соединения железа (II) с концентрацией $1,79 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ с толщиной светопоглощающего слоя 5 см равна 0,75. Рассчитайте молярный коэффициент светопоглощения.
3. Молярный коэффициент светопоглощения водного раствора хлорида меди (II) равен 100 дм³-моль⁻¹-см⁻¹. В 1000 см³ раствора содержится 0,002 моль соли. Рассчитайте оптическую плотность раствора в кювете с толщиной 20 мм.
4. При длине волны 485 нм коэффициент молярного светопоглощения комплексного соединения алюминия с ализарином равен $1,6 \cdot 10^4$ дм³-моль⁻¹-см⁻¹. Рассчитайте толщину кюветы, если оптическая плотность раствора при концентрации ионов алюминия $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ равна 0,8.
5. При определении ионов марганца (II) в виде перманганат-ионов оптическая плотность раствора с молярной концентрацией $7,59 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ в кювете с толщиной слоя 3 см равна 0,152. Определите молярный коэффициент поглощения.

6. Коэффициент молярного поглощения комплексного соединения свинца (II) с дитизоном равен $6,8 \cdot 10^4 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при длине волны 485 нм. Определите, какую кювету необходимо взять для фотометрирования, чтобы оптическая плотность раствора была не менее 0,05 при содержании ионов алюминия $1,47 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$.

СОДЕРЖАНИЕ И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. На основании данных титриметрических исследований заполнить протоколы.
2. Решить задачи на заместительный и обратный варианты титрования.

Протокол № 9

Тема работы: *Определение массовой доли хлорида кобальта (II) в растворе*

Метод основан на измерении количества поглощённого полихроматического излучения раствором хлорида кобальта (II) (определение по собственной окраске). $M_{\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 237,93 \text{ г/моль}$

1. Измерение оптической плотности стандартного раствора хлорида кобальта средней концентрации

Таблица 1

Зависимость оптической плотности раствора хлорида кобальта от длины волны

№ свето- фильтра	λ светофильтра, нм	A_1	A_2	$\bar{A}$
1	315			
2	364			
3	400			
4	440			
5	490			
6	540			
7	590			
8	610			
9	630			

По полученным данным строят график зависимости оптической плотности раствора от длины волны. Для дальнейшей работы выбирают ту длину волны λ_{max} , при которой наблюдается максимум оптической плотности.

2. Измерение оптических плотностей серии стандартных растворов хлорида кобальта

Таблица 2

Оптические характеристики стандартных растворов хлорида кобальта

№ раствора	C%	A_1	A_2	$A_{\text{ср}}$	$E_i^{\lambda_{\text{max}}}$
1					
2					
3					
4					

5					
---	--	--	--	--	--

3. Расчет удельного коэффициента поглощения для каждой концентрации стандартного раствора хлорида кобальта $E_i = \frac{A_i}{C_{\%} \cdot l}$

Из пяти рассчитанных значений удельного коэффициента поглощения находят среднее значение $\bar{E} =$

4. Построение градуировочного графика

По данным таблицы 2 строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию растворов C (%), а на оси ординат - оптическую плотность A .

5. Определение концентрации хлорида кобальта в растворе

1. По градуировочному графику находят концентрацию C (%) анализируемого раствора.
2. Рассчитывают концентрацию анализируемого раствора по значению удельного коэффициента поглощения $E_{1\text{см}}^{1\%} \quad C_{\%} =$
3. Рассчитывают концентрацию анализируемого раствора по способу стандарта, используя стандартный раствор хлорида кобальта концентрации, близкой к концентрации раствора индивидуального задания ($A_{\text{СТ}}, C_{\text{СТ}}$) $C_x =$

Занятие № 6

ТЕМА: РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: закрепить знания обучающихся по рефрактометрическому методу анализа.

ЗАДАЧИ

1. Научиться работать на рефрактометрах.
2. Провести количественное определение индивидуальных веществ рефрактометрическим методом анализа.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Показатель преломления вещества. Определение. Формула.
2. Факторы, влияющие на показатель преломления вещества.
3. Способы расчета концентрации веществ в рефрактометрии.
4. Возможности, достоинства и недостатки рефрактометрического метода.
5. Рефрактометрический метод анализа. Сущность и основные понятия.
6. Зависимость показателя преломления от различных факторов.
7. Возможности, достоинства и недостатки метода.
8. Способы определения концентрации вещества (по калибровочному графику, рефрактометрическому фактору и рефрактометрическим таблицам).

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература:

1. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия : учебник / М. Ю. Харитонов. - Москва : ГЭОТАР - Медиа, 2020. - 320 с. - ISBN 978-5-9704-5478-7. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970454787.html>. - Режим доступа : по подписке.

2. Бабков, А. В. Химия : учебник / А. В. Бабков, Т. И. Барабанова, В. А. Попков. - Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2020. - 352 с. : ил. - 352 с. - ISBN 978-5-9704-6149-5. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970461495.html>. - Режим доступа : по подписке.

6.1. Дополнительная литература:

1. Кучеренко, С. В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учебное пособие / С. В. Кучеренко, В. В. Демьян, И. Ю. Жукова. — Ростов-на-Дону : Донской государственный технический университет, 2020. — 98 с. — ISBN 978-5-7890-1809-5. — Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/118023.html>. — Режим доступа: для авторизир. пользователей. - DOI: <https://doi.org/10.23682/118023>

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПОЛОЖЕНИЯ ТЕМЫ

Рефрактометрия – оптический метод анализа, основанный на измерении показателя преломления светового луча исследуемым веществом на границе раздела двух различных оптических сред.

Показателем преломления называют отношение скорости распространения света в воздухе к скорости распространения света в испытуемом веществе.

Различная скорость распространения света в различных средах вызывает изменение его направления при переходе из одной среды в другую, т.е. рефракцию.

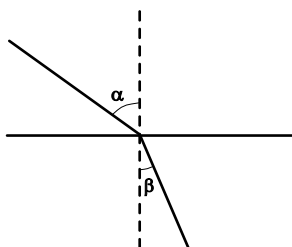


Рис. 25. Характер преломления светового луча на границе раздела двух сред

По известному закону рефракции относительный показатель преломления – постоянная величина для данного вещества, равная отношению синусов угла падения (α) и угла преломления (β) и отношению скоростей распространения света в этих средах:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{V_1}{V_2}$$

Показатель преломления зависит от факторов, влияющих на скорость распространения света в испытуемом веществе:

1. природы вещества, его состава и строения;
2. длины волны излучения;
3. температуры;
4. давления;
5. используемого растворителя;
6. концентрации вещества.

Наиболее точные результаты получаются при температуре $20 \pm 0,3^\circ \text{C}$. Проведение определений при других температурах требует термостатирования призм рефрактометра или введения поправки. При повышении температуры значения n для большинства веществ уменьшаются, так как уменьшается их плотность, при понижении температуры – увеличиваются. Поэтому вводят поправку на температуру

$$n_D^{20} = n_D^t - (20 - t) \cdot 0,0002$$

где 0,0002 - эмпирический коэффициент, показывающий изменение показателя преломления с изменением температуры на 1°C ; n_D^t - показатель преломления при температуре $t^\circ \text{C}$.

Коэффициент преломления относят к определённой световой волне (спектральная линия D, $\lambda = 589 \text{ нм}$, жёлтый цвет) и фиксированной температуре.

Для измерения показателя преломления служат приборы – рефрактометры различных марок: рефрактометр Аббе, рефрактометр ИРФ, рефрактометр лабораторный универсальный РЛУ, рефрактометр лабораторный РЛ и др. Конструкции их отличаются расположением осветительной и измерительной призм, устройством отсчётной шкалы, пределами измерений. Все они имеют оптическую систему и отсчётное устройство, снабжены компенсатором, позволяющим проводить измерения при освещении призм дневным и электрическим светом. Точность показаний рефрактометров (юстировку) проверяют с помощью эталонных жидкостей: воды ($n_D^{20} = 1,3330$), хлороформа ($n_D^{20} = 1,4490$), бензола ($n_D^{20} = 1,5014$).

Показатели преломления обычно измеряются с точностью до четвёртого знака после запятой.

Рефрактометрический анализ применяют для обнаружения, определения чистоты и содержания индивидуальных веществ в растворах, а также для анализа двух- и многокомпонентных объектов исследования. Кроме того, рефрактометрия используется для исследования структуры веществ и изучения распределения их электрических дипольных моментов.

Способы определения концентраций в рефрактометрии

1. По рефрактометрическим таблицам, в которых приведены значения показателя преломления для растворов различных концентраций. Значения n в таблицах приводятся до третьего знака.

2. По градуировочному графику. Для серии стандартных растворов известной концентрации измеряют показатели преломления и строят градуировочный график зависимости показателя преломления от концентрации стандартного раствора. По найденному значению показателя преломления (n_x) определяют величину искомой концентрации (C_x).

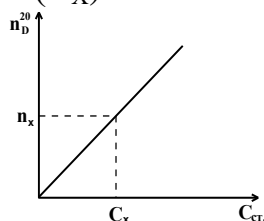


Рис. 26. График зависимости показателя преломления от концентрации стандартного раствора

3. По рефрактометрическому фактору пересчета F. Аналитический фактор пересчета F – величина, показывающая прирост показателя преломления при увеличении концентрации раствора на 1 %.

$$n = n_0 + C \cdot F \qquad F = \frac{n - n_0}{C} \qquad C_x = \frac{n_x - n_0}{F}$$

где: n - показатель преломления раствора вещества заданной концентрации; n_0 - показатель преломления растворителя или первоначального стандарта; n_x - показатель преломления раствора концентрации C_x .

Значения фактора F устанавливают экспериментально, измеряя показатели преломления серии стандартных растворов с известной концентрацией.

Лабораторная работа №1

Тема работы: **Рефрактометрическое определение веществ в водных растворах**

Объекты анализа: бромид калия, бромид натрия, йодид калия, йодид натрия, хлорид калия, хлорид натрия, хлорид аммония, хлорид кальция, сульфат магния, сульфат меди, борная кислота, гидрокарбонат натрия, тиосульфат натрия, бензоат натрия, салицилат натрия, гексаметиленetetрамин, новокаин, сульфацил-натрий.

Методика: в градуированных пробирках готовят 10 разведений 10 % стандартных растворов анализируемых веществ. Открывают призмный блок и промывают призмы рефрактометра водой, вытирают насухо мягкой салфеткой.

На призму рефрактометра наносят несколько капель воды и по шкале находят показатель преломления (проверка работы рефрактометра: $n_D^{20} \text{H}_2\text{O} = 1,3330$), при необходимости по воде устанавливают нулевую точку рефрактометра.

Вытирают призму досуха, наносят на неё несколько капель испытуемого раствора и наводят границу света и тени на центр визирного креста. По шкале находят показатель преломления, проводя определение 2 – 3 раза с новой порцией раствора, и средний результат заносят в таблицу.

1. По полученным данным строят калибровочный график зависимости показателя преломления от концентрации стандартного раствора вещества.
2. Рассчитывают рефрактометрический фактор пересчёта для каждой концентрации стандартного раствора

$$F = \frac{n_{\text{СТ}} - n_0}{C_{\text{СТ}}}$$

3. Рассчитывают среднее значение рефрактометрического фактора пересчёта анализируемого вещества

$$\bar{F} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} F_i$$

4. Измеряют показатель преломления раствора неизвестной концентрации вещества и определяют концентрацию по:

- градуировочному графику;
 - рефрактометрическому фактору пересчёта
- $$C_x = \frac{n_x - n_0}{\bar{F}}$$

- рефрактометрическим таблицам показателей преломления веществ.

СОДЕРЖАНИЕ И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Назвать источники и причины микробного загрязнения воздуха помещений аптек

2. Протокол № 10

Тема работы: **Рефрактометрическое определение концентрации веществ в водных растворах**

Объекты анализа: бромид калия, бромид натрия, йодид калия, йодид натрия, хлорид калия, хлорид натрия, хлорид аммония, хлорид кальция, сульфат магния, сульфат меди, борная кислота, гидрокарбонат натрия, тиосульфат натрия, бензоат натрия, салицилат натрия, гексаметиленetetрамин, новокаин, сульфацил-натрий.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ДЕЙСТВИЙ (методику см. в «Практикуме по аналитической химии»)

1. Измерение показателя преломления анализируемого раствора

Таблица 3

Результаты измерения показателя преломления и расчет фактора пересчета

Объём стандартного раствора, см ³	Объём воды, см ³	Концентрация вещества в полученном разведении, %	n_D^{20}	F_j
1	9	1		
2	8	2		

3	7	3		
4	6	4		
5	5	5		
6	4	6		
7	3	7		
8	2	8		
9	1	9		
10	0	10		

Расчет рефрактометрического фактора пересчёта для каждой концентрации стандартного раствора

$$F = \frac{n_{\text{ст}} - n_0}{C_{\text{ст}}}$$

Из полученных десяти значений рассчитывают среднее значение рефрактометрического фактора пересчёта анализируемого вещества

$\bar{F} =$

2. Построение градуировочного графика.

По полученным данным таблицы 3 строят градуировочный график зависимости показателя преломления от концентрации стандартного раствора вещества.

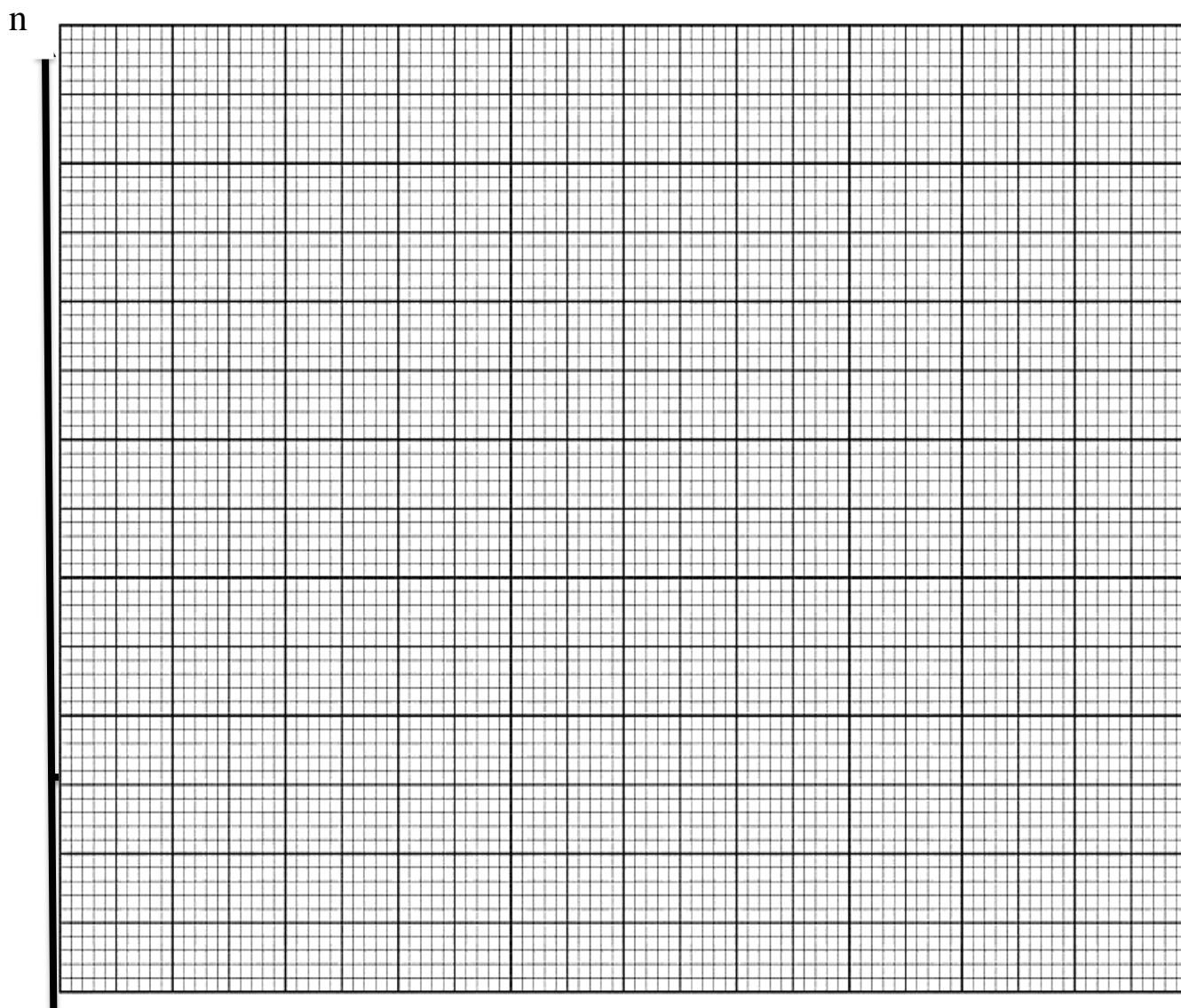


Рис. 3. График зависимости показателя преломления от концентрации стандартного раствора вещества

3. Измерение показателя преломления раствора вещества неизвестной концентрации (методику см. в «Практикуме по аналитической химии»)

4. Определение концентрации раствора вещества неизвестной концентрации:

- По градуировочному графику находят концентрацию C (%) анализируемого раствора.
- Расчет концентрации раствора вещества с использованием рефрактометрического фактора пересчёта

$C_x =$

3. Расчет концентрации раствора вещества с использованием рефрактометрических таблиц по показателям преломления.

Занятие № 7

ИТОГОВОЕ КОНТРОЛЬНОЕ ЗАНЯТИЕ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Вопросы к занятию

Раздел КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЯ

ПЕРЕЧЕНЬ ИЗУЧАЕМЫХ ВЕЩЕСТВ: ацетат натрия, бромид кальция, хлорид кальция, сульфат меди (II), хлорид натрия, иодид калия, иодид натрия, карбонат кальция, сульфат цинка, ацетат железа (II), бензоат натрия, бромид натрия, хлорид магния, хлорид калия, хлорид цинка, салицилат натрия, хлорид висмута, сульфат магния, сульфат железа (III), тиосульфат натрия.

1. Качественный анализ катиона соединения (привести уравнения реакций обнаружения с указанием способа выполнения, условий проведения и аналитического сигнала).
2. Качественный анализ аниона соединения (привести уравнения реакций обнаружения с указанием способа выполнения, условий проведения и аналитического сигнала. ОВР уравнивать ионно-электронным методом).

Раздел КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЯ

Количественное определение соединения методом нейтрализации (или комплексонометрическим методом, аргентометрическим методом Мора (или Фаянса-Ходакова, Фольгарда), перманганатометрическим методом, иодометрическим методом) (определение метода, на каких свойствах вещества основан метод, титрованные растворы метода, вариант титрования, индикация конечной точки титрования, основное уравнение метода, формулы расчета массы и массовой доли вещества в анализируемом образце).

Раздел КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЯ

1. Количественное определение соединения фотоколориметрическим методом (определение метода, на чем основан метод, написать уравнение реакции,

указать последовательность операций при выполнении работы, электронный спектр, градуировочный график, способы расчета концентрации).

2. Рефрактометрическое определение соединения в водном растворе (определение метода, его обоснование, способы расчета концентрации вещества).

Раздел РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

1. Рассчитать массовую долю оксида ртути (II) в образце, если к навеске массой 0,1020 г добавили 20 см³ воды и 1 г йодида калия, выделившийся гидроксид калия оттитровали в присутствии метилового оранжевого 9,23 см³ раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм³ и коэффициентом поправки 0,9800.
2. К 0,2500 г образца, содержащего оксид кальция, добавили 35,00 см³ 0,1500 моль/дм³ раствора соляной кислоты. Избыток кислоты оттитровали 8,50 см³ раствора гидроксида натрия, титр которого 0,008750 г/см³. Рассчитайте массовую долю (%) оксида кальция в навеске.
3. Навеску 2,0000 г раствора пероксида водорода поместили в мерную колбу объемом 200,00 см³ и довели водой до метки. На титрование 10,00 см³ этого раствора израсходовали 15,00 см³ 0,1 моль/дм³ раствора перманганата калия с $K_p = 1,0050$. Рассчитайте массовую долю (%) пероксида водорода в растворе.
4. На титрование ионов железа (II) в растворе, полученном из лактата железа массой 0,2115 г, израсходовали 22,50 см³ раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/дм³. Рассчитайте массовую долю (%) ионов железа (II) в препарате.
5. Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора щавелевой кислоты, если на титрование 20,00 см³ этого раствора израсходовано 12,00 см³ раствора перманганата калия с титром 0,01580 г/см³.
6. К раствору 0,3850 г вещества, содержащего хлориды, прибавили 25,05 см³ 0,1200 моль/дм³ раствора нитрата серебра. На титрование остатка нитрата серебра израсходовали 3,50 см³ 0,1120 моль/дм³ раствора тиоцианата аммония. Рассчитайте массовую долю (%) хлорид-ионов в навеске вещества.
7. Рассчитайте массовую долю хлорид-ионов в образце, если к 0,2266 г хлорида натрия добавили 30,00 см³ нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента 0,1121 моль/дм³, остаток которого оттитровали 15,00 см³ 0,1 моль/дм³ раствора тиоцианата аммония с $K_p = 1,1580$.
8. Рассчитайте массовую долю сульфата меди (II) в образце, если к его навеске 0,6100 г прилили 20,00 см³ 0,0500 моль/дм³ раствора трилона Б, а на титровании остатка трилона Б израсходовано 7,05 см³ 0,0500 моль/дм³ сульфата цинка.
9. Рассчитайте массовую долю бензоата натрия в образце, если при ацидиметрическом определении его на навеску массой 1,5002 г израсходовали 20,20 см³ 0,5 моль/дм³ раствора хлороводородной кислоты с $K_p = 0,9982$.
10. К раствору соли свинца (II) добавили 15,20 см³ 0,1100 моль/дм³ раствора трилона Б, избыток которого оттитровали 3,00 см³ 0,1000 моль/дм³ раствора соли магния (II). Рассчитайте массу ионов свинца (II) в растворе.

11. Рассчитайте массовую долю (%) йода в растворе, если на титрование $5,00 \text{ см}^3$ его израсходовали $12,00 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента $0,1 \text{ моль/дм}^3$ и $K_{\text{п}} = 0,9952$.
12. Навеску технического хлорида железа (III) массой $8,0000 \text{ г}$ растворили в мерной колбе объемом $100,00 \text{ см}^3$. К $20,00 \text{ см}^3$ полученного раствора добавили йодид калия, кислоту и выделившийся йод оттитровали $22,10 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ моль/дм}^3$ раствором тиосульфата натрия с $K_{\text{п}} = 0,9856$. Вычислить массовую долю (%) хлорида железа (III) в образце.
13. Навеска $0,5000 \text{ г}$ дихромата калия обработана в кислой среде раствором иодида калия, выделившийся йод оттитрован $18,13 \text{ см}^3$ $0,01 \text{ моль/дм}^3$ раствора тиосульфата натрия с $K_{\text{п}} = 1,1051$. Вычислите массовую долю дихромата калия в образце.
14. Рассчитайте массовую долю карбоната кальция, если к навеске $0,2000 \text{ г}$ добавили $20,00 \text{ см}^3$ $0,2 \text{ моль/дм}^3$ раствора хлороводородной кислоты с $K_{\text{п}} = 0,9940$. Остаток кислоты оттитровали $6,50 \text{ см}^3$ раствора гидроксида натрия с концентрацией $0,2 \text{ моль/дм}^3$ и $K_{\text{п}} = 1,0156$.
15. К $10,00 \text{ см}^3$ раствора сероводорода добавили $30,00 \text{ см}^3$ $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ раствора йода, избыток йода оттитровали $15,00 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ моль/дм}^3$ раствора тиосульфата натрия с $K_{\text{п}} = 1,0030$. Вычислите массовую долю (%) сероводорода в образце.
16. Навеску сульфата цинка $1,2150 \text{ г}$ растворили в мерной колбе на $100,00 \text{ см}^3$. На титрование $15,00 \text{ см}^3$ этого раствора израсходовали $10,20 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ моль/дм}^3$ раствора трилона Б с $K_{\text{п}} = 1,0200$. Рассчитайте массовую долю ионов цинка в образце.
17. Навеску $6,7000 \text{ г}$ технического хлорида бария растворили в мерной колбе емкостью $1000,00 \text{ см}^3$. На титрование $25,00 \text{ см}^3$ раствора израсходовали $28,95 \text{ см}^3$ раствора нитрата серебра с $T_{\text{AgNO}_3} = 0,008048 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте массовую долю хлорид-иона в образце.
18. $0,9400 \text{ г}$ сульфида натрия растворили в мерной колбе вместимостью $200,00 \text{ см}^3$. На титрование $20,00 \text{ см}^3$ этого раствора израсходовали $15,00 \text{ см}^3$ раствора йода с $T = 0,01397 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте массовую долю сульфида натрия в образце.
19. Навеску $2,4080 \text{ г}$ технического хлорид натрия растворили в мерной колбе объемом $500,00 \text{ см}^3$. На титрование $25,00 \text{ см}^3$ раствора израсходовали $20,35 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ моль/дм}^3$ раствора нитрата серебра с $K_{\text{п}} = 0,9860$. Рассчитайте массовую долю (%) хлорид-ионов в исходной соли.
20. Рассчитайте массу и массовую долю хлорида магния в образце, если на навеску его $0,2842 \text{ г}$ израсходовали $14,25 \text{ см}^3$ $0,2 \text{ моль/дм}^3$ раствора трилона Б с $K_{\text{п}} = 0,9820$.

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература:

1. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия : учебник / М. Ю. Харитонов. - Москва : ГЭОТАР - Медиа, 2020. - 320 с. - ISBN 978-5-9704-5478-7. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970454787.html>. - Режим доступа : по подписке.

2. Бабков, А. В. Химия : учебник / А. В. Бабков, Т. И. Барабанова, В. А. Попков. - Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2020. - 352 с. : ил. - 352 с. - ISBN 978-5-9704-6149-5. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970461495.html>. - Режим доступа : по подписке.

6.1. Дополнительная литература:

1. Кучеренко, С. В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учебное пособие / С. В. Кучеренко, В. В. Демьян, И. Ю. Жукова. — Ростов-на-Дону : Донской государственный технический университет, 2020. — 98 с. — ISBN 978-5-7890-1809-5. — Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/118023.html>. — Режим доступа: для авторизир. пользователей. - DOI: <https://doi.org/10.23682/118023>

