

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» (СГАУ)

## **Методы анализа веществ и материалов**

### *Электронные учебно-методические материалы*

Работа выполнена по мероприятию блока 1 «Совершенствование образовательной деятельности» Программы развития СГАУ на 2009 – 2018 годы по проекту «Разработка учебно-методических материалов для дисциплин 1-4 семестров нового направления подготовки бакалавров 152200 «Наноинженерия»»  
Соглашение № 1/14 от 03.06.2013 г.

УДК СГАУ 543.5 (075)

ББК 24.4 я7

М 54

Составители: **Платонов Игорь Артемьевич,  
Рощупкина Ирина Юрьевна,  
Тупикова Елена Николаевна,  
Новикова Екатерина Анатольевна**

**Методы анализа веществ и материалов:** [Электронный ресурс] : электрон. учеб.-метод. материалы / М-во образования и науки РФ, Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С. П. Королева (нац. исслед. ун-т); сост.: И. А. Платонов, И. Ю. Рощупкина, Е. Н. Тупикова, Е. А. Новикова - Электрон. текстовые и граф. дан. (693 Кб). - Самара, 2013. - 1 эл. опт. диск (CD-ROM).

Электронные учебно-методические материалы по дисциплине «Методы анализа веществ и материалов» содержат:

1. Методические указания к лабораторным работам:
  - 1.1. «Качественный химический анализ смеси катионов и анионов»
  - 1.2. «Качественный анализ ионов с использованием бумажной хроматографии»
  - 1.3. «Определение рН растворов методом кислотно-основного титрования»
  - 1.4. «Определение содержания органических примесей в воде методом окислительно-восстановительного титрования»
  - 1.5. «Определение жесткости воды методом комплексонометрического титрования»
  - 1.6. «Определение металлов спектрофотометрическим методом»
  - 1.7. «Газохроматографическое определение кислорода и азота в газовых средах»
  - 1.8. «Определение органических примесей в воде методом газо-жидкостной хроматографии»
2. Билеты к экзамену.
3. Интерактивный курс в системе Moodle «Методы анализа веществ и материалов».

Предназначены для студентов 4 факультета направления подготовки бакалавров 152200.62 «Наноинженерия», изучающих дисциплину «Методы анализа веществ и материалов» в 3 семестре.  
Разработано на кафедре химии.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» (СГАУ)

**КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
СМЕСИ КАТИОНОВ И АНИОНОВ**

*Электронные методические указания  
к лабораторным работам*

Работа выполнена по мероприятию блока 1 «Совершенствование образовательной деятельности» Программы развития СГАУ на 2009 – 2018 годы по проекту «Разработка учебно-методических материалов для дисциплин 1-4 семестров нового направления подготовки бакалавров 152200 «Наноинженерия»»  
Соглашение № 1/14 от 03.06.2013 г.

САМАРА  
2013

УДК СГАУ 543 (075)

ББК 24.4

К30

**Составители: Платонов Игорь Артемьевич,  
Рощупкина Ирина Юрьевна,  
Тупикова Елена Николаевна,  
Новикова Екатерина Анатольевна**

Рецензент: Морозов В.В., д.т.н., проф., зав. кафедрой ЭиБД

***Качественный химический анализ смеси катионов и анионов:***  
[Электронный ресурс] : электрон. метод. указания к лаб. работам / М-во образования и науки РФ, Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С. П. Королева (нац. исслед. ун-т); сост. И. А. Платонов, И. Ю. Рощупкина, Е. Н. Тупикова, Е. А. Новикова - Электрон. текстовые и граф. дан. (693 Кб). - Самара, 2013. - 1 эл. опт. диск (CD-ROM).

Приведены сведения по основным способам проведения качественного химического анализа, их классификации и условия проведения анализа. Содержит указания по проведению лабораторных работ по анализу смесей катионов и анионов по дисциплине «Метода анализа веществ и материалов».

Методические указания предназначены для студентов 4 факультета очного обучения направления подготовки 152200.62 «Наноинженерия», изучающих дисциплину «Метода анализа веществ и материалов» в 3 семестре.

Разработаны на кафедре химии.

© Самарский государственный  
аэрокосмический университет,  
2013

Цель работы – изучение качественных реакций обнаружения различных ионов и исследование качественного состава смеси солей.

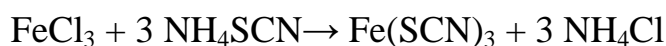
## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Качественный анализ – раздел аналитической химии, посвященный идентификации элементов, ионов или соединений, присутствующих в образце. В химическом методе качественного анализа определяемый компонент с помощью химических реакций переводят в какое-либо химическое соединение, обладающее характерными свойствами. Такое химическое превращение называют *аналитической реакцией*, а вызывающее его вещество – *аналитическим реагентом*.

Аналитическая реакция должна приводить к таким изменениям в системе, которые можно зарегистрировать либо визуально, либо инструментально (с помощью каких-либо приборов). Важное значение имеют тип химической реакции условия и способы ее проведения. Критериями пригодности аналитической реакции для химических методов анализа является полнота и высокая скорость ее протекания.

Визуально наблюдаемым внешним эффектом может быть: изменение, исчезновение или появление окраски раствора, выделение газа (иногда с характерным запахом), выпадение или растворение осадка, образование кристаллов характерной формы (рассматривают под микроскопом).

1. Изменение, появление или исчезновение окраски раствора:



окраска

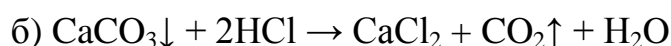
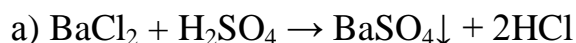
окраска

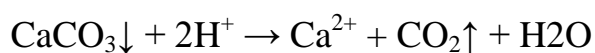
желтая

темно-красная



2. Образование или растворение осадка:





3. Выделением газа (иногда с характерным запахом):

$t^\circ\text{C}$



резкий запах аммиака

4. Образованием кристаллов характерной формы:

В разбавленных растворах ион  $\text{Ca}^{2+}$  образует с серной кислотой характерные игольчатые кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :



**Рисунок 1 – Кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  под микроскопом**

Большинство аналитических реакций выполняют «мокрым» способом т.е. в растворах. В качестве растворителей используют дистиллированную воду, уксусную и минеральные кислоты, растворы аммиака и щелочей. При анализе неорганических веществ реакции в растворах протекают между ионами анализируемых веществ и реактивов, а механизм протекающих реакций выражается ионным уравнением. Такие реакции называются характерными для данного иона.

Аналитические реакции можно проводить пробирочным (в пробирке), капельным (на фарфоровой пластинке или фильтровальной бумаге) или микрокристаллоскопическим (форму выпавших кристаллов наблюдают с помощью микроскопа) способами.

Анализ «сухим» способом проводят без перевода исследуемого твердого вещества в раствор. Этот способ анализа играет вспомогательную роль и применяется для предварительных испытаний. Его осуществляют с помощью таких приемов, как проба на окрашивание пламени и получение окрашенных перлов.

Проба на окрашивание пламени основана на том, что летучие соединения некоторых элементов окрашивают бесцветное пламя в определенный цвет: натрий – в желтый, калий – фиолетовый, барий – зеленый, кальций – кирпично-красный и т. д.

Для получения окрашенных перлов в ушке платиновой или нихромовой проволоки сплавляют исследуемое вещество с тетраборатом натрия (или фосфатом натрия) и отмечают цвет образовавшегося перла. Например, зеленый цвет придают соли хрома, синий – соли кобальта.

При анализе «сухим» способом часто применяется метод растирания испытуемого твердого вещества с твердым реагентом. По характерной окраске продуктов реакции судят о присутствии в пробе соответствующих элементов или ионов. Например, при растирании кристаллов сульфата кобальта (II) с тиоцианатом аммония появляется синее окрашивание вследствие образования комплексной соли  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ .

Каждая аналитическая реакция характеризуется чувствительностью, или пределом обнаружения. Пределом обнаружения (чувствительностью) называют такое наименьшее содержание определяемого иона, при котором его можно обнаружить действием данной реакции с достаточной достоверностью (вероятностью, равной или стремящейся к единице). Различают концентрационный предел обнаружения (минимально определяемая концентрация –  $C_{min}$ , г/мл) и массовый предел обнаружения (открываемый минимум –  $m_{min}$ , мкг). Концентрационный и массовый пределы обнаружения связаны между собой соотношением ( $V$  – объем раствора, мл):

$$m_{min} = C_{min} V 10^6$$

Аналитическая реакция тем чувствительней, чем меньше количество вещества она позволяет обнаружить, то есть чем меньше ее предел обнаружения.

Чувствительность аналитических реакций не является постоянной величиной и во многих случаях зависит от условий их выполнения, а также свойств образовавшихся продуктов реакции.

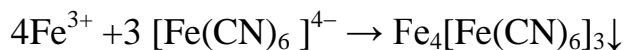
Среда раствора оказывает существенное влияние на ход реакции. Например, осадки, растворимые в кислотах, не могут выпадать из растворов в присутствии кислот, а осадки, растворимые в щелочах, не выпадают из растворов в щелочной среде. Если осадок растворим в кислотах и щелочах, его можно получить только в нейтральной среде. Другим условием протекания реакции является температура раствора. Осадки, растворимые при нагревании, могут образоваться только при комнатной температуре. Некоторые аналитические реакции протекают лишь при нагревании. Присутствие в растворе посторонних ионов, даже если они и не взаимодействуют с прибавляемым реагентом, обычно снижает чувствительность аналитической реакции. Для устранения мешающего влияния посторонних ионов используют маскирование. В качестве маскирующих неорганических веществ наиболее часто применяют фториды и фосфаты щелочных металлов и аммония. Из органических соединений маскирующим действием обладают винная, лимонная, щавелевая и некоторые другие кислоты. Эти вещества образуют с мешающими ионами прочные комплексные соединения, в результате чего их мешающее действие устраняется.

Наряду с чувствительностью аналитических реакций большое значение для анализа имеет их специфичность. По этому признаку аналитические реакции делятся на:

1) Специфические реакции – реакции, аналитический эффект которых характерен только для одного иона в присутствии других ионов. Примером специфической реакции является образование темно-синего осадка



«берлинской лазури» при действии гексацианоферрата(II) калия  $K_4[Fe(CN)_6]$  на катион  $Fe^{3+}$ :



или выделение газообразного  $NH_3$  с характерным запахом при действии сильных оснований (KOH или NaOH) на вещество, содержащее ион  $NH_4^+$ .

2) Избирательные (селективные) реакции дают одинаковый или сходный эффект с несколькими ионами. Степень селективности таких реакций тем выше, чем меньше число ионов, с которыми они дают положительный результат. Предельным случаем селективности является специфическая реакция.

Повысить степень селективности реакции можно изменив условия протекания реакции. Например, диметилглиоксим (реагент Чугаева) служит примером селективного реагента: в щелочной среде он реагирует с ионами  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , а в кислой – только с ионами  $Pd^{2+}$ .

Для повышения селективности реакции можно использовать *маскирование*, т.е. переводение мешающих ионов в реакционно инертную форму. Например, для обнаружения  $Co^{2+}$  в присутствии  $Fe^{3+}$  с помощью KSCN, реакцию проводят в присутствии ионов  $F^-$ . При этом ионы  $Fe^{3+}$  связываются в комплекс  $[FeF_4]^-$  и не мешают определению ионов  $Co^{2+}$ , тем самым селективность реакции повышается.

3) Групповые реакции предназначены для разделения ионов на группы на основании их одинакового отношения к действию некоторых реагентов, называемых групповыми реагентами.

Реагируя в одних и тех же условиях, данные ионы образуют соединения с близкими свойствами – малорастворимые осадки или устойчивые растворимые комплексы. Это и позволяет разделить сложную смесь на более простые составные части.

Применяя различные групповые реагенты катионы классифицируют по *аналитическим группам*. Наиболее распространенными являются *сероводородная (сульфидная)* и *кислотно-основная* классификации катионов,

которым соответствуют *сероводородный (сульфидный)* и *кисотно-основной* методы качественного химического анализа (таблица 1). Сероводородный метод анализа в настоящее время применяется редко, так как он требует получения и применения токсичного сероводорода.

**Таблица 1 – Аналитические группы катионов**

Аналитическая группа	Катионы	Групповой реагент	Аналитическая форма
Сероводородная классификация			
I	$K^+, Na^+, NH_4^+, Mg^{2+}$		
II	$Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$	$(NH_4)_2CO_3 + NH_4OH$ + + $NH_4Cl$ , pH~9	$KtCO_3 \downarrow$
III	$Zn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}$	$(NH_4)_2S + NH_4OH$ + $NH_4Cl$ , pH~9	$Kt(OH)_m \downarrow$
IV	$Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Hg^{2+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}$	$H_2S + HCl$ , pH~0,5	$KtS \downarrow$
V	$Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}$	HCl	$Kt_nCl_m$
Кислотно-основная классификация			
I	$K^+, Na^+, NH_4^+$	–	–
II	$Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}$	HCl	$Kt_nCl_m$
III	$Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$	$H_2SO_4$	$KtSO_4 \downarrow$
IV	$Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}$	$NaOH_{изб.}$ $NH_4OH_{изб.}$	$KtO^{n-}$ $Kt(OH)_m \downarrow$
V	$Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}$	$NaOH_{изб.}$ $NH_4OH_{изб.}$	$Kt(OH)_m \downarrow$
VI	$Cu^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}$	$NaOH_{изб.}$ $NH_4OH_{изб.}$	$Kt(OH)_m \downarrow$ $[Kt(NH_3)_4]^{2+}$

Общепринятой классификации анионов не существует. Чаще всего принимают во внимание растворимость солей бария и серебра тех или иных анионов и их окислительно-восстановительные свойства в водных растворах.

По растворимости солей бария и серебра анионы делят на три группы (таблица 2).

По окислительно-восстановительным свойствам анионы делят на анионы-окислители, в которых элемент проявляет высшую степень окисления ( $CrO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ); анионы-восстановители ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $S^{2-}$ ), в них элемент проявляет низшую степень окисления и индифферентные анионы, не проявляющие в разбавленных растворах ни окислительных, ни восстановительных свойств

( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ). Окислительно-восстановительные свойства некоторых анионов с промежуточной степенью окисления элемента ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) зависят от условий проведения реакций.

**Таблица 2 – Аналитические группы анионов**

Аналитическая группа	Анионы	Групповой реагент	Аналитическая форма
I	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ , $(\text{BO}_2)^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{SiO}_3^{2-}$	Раствор $\text{BaCl}_2$ в нейтральной или слабощелочной среде	$\text{Ba}_n\text{An}_2\downarrow$
II	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{IO}_3^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{S}^{2-}$	Раствор $\text{AgNO}_3$ в азотнокислой среде	$\text{Ag}_n\text{An}\downarrow$
III	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$	–	–

В качественном анализе применяют систематический подход, при котором открытие ионов ведется в строгой последовательности путем выделения групп катионов и анионов с помощью групповых реагентов. После чего внутри каждой группы с помощью тех или иных реакций разделяют и открывают индивидуальные катионы и анионы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Предварительные испытания

В зависимости от состояния образца проводят операции согласно блок-схеме на рисунке 2.

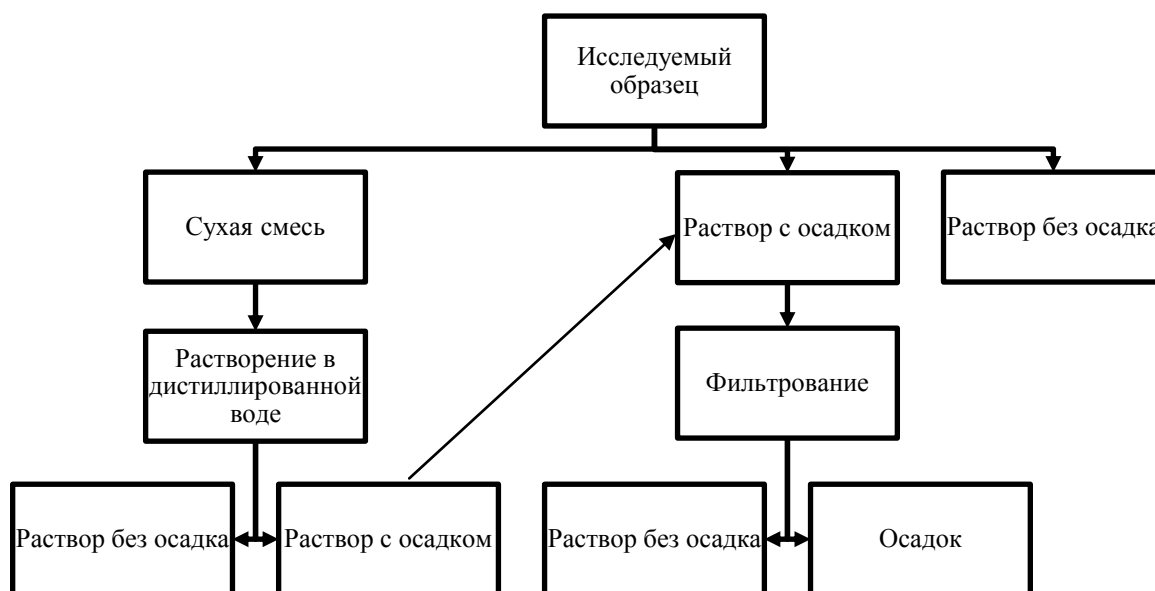


Рисунок 2 – Схема проведения анализа смеси

#### *Предварительные испытания раствора без осадка*

##### 1. Оценка цвета раствора.

Большинство солей катионов металлов, расположенных в I и II группах периодической системы, бесцветны. Голубая окраска раствора свидетельствует о наличии ионов меди (II), зелёная – никеля (II) или хрома (III), розовая – кобальта (II) и т.д.

##### 2. Окрашивание пламени.

Помните, что окрашивание пламени – весьма чувствительная реакция, но по одному положительному эффекту окрашивания пламени нельзя судить о присутствии обнаруживаемого иона.

##### 3. Определение pH раствора.

Кислая среда исходного раствора свидетельствует о наличии кислот, кислых солей или солей, гидролизующихся по катиону, щелочная – о наличии гидроксидов или солей, гидролизующихся по аниону.

4. Действие на анализируемое вещество разбавленными растворами кислот. Выделение газа без запаха (в случае твёрдого вещества, сопровождающиеся шипением) свидетельствует о наличии ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ , выделение удушливого газа – ионов  $\text{SO}_3^{2-}$ .

## Определение катионов

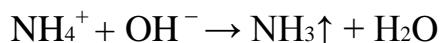
Качественный анализ на катионы проводится в соответствии с кислотно-основной классификацией. В первую очередь проводят реакцию с групповым реагентом. При положительной реакции проводят обнаружение ионов из данной аналитической группы с новыми порциями раствора. В описании хода выполнения реакции под раствором подразумевается как анализируемый раствор, так и стандартный раствор, содержащий определяемый ион: реакции проводятся параллельно в двух отдельных пробирках.

### *I аналитическая группа*

На I аналитическую группу групповой реагент отсутствует, поэтому в отдельных порциях раствора проводят определение ионов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  по методикам, описанным ниже.

### *Обнаружение ионов $NH_4^+$*

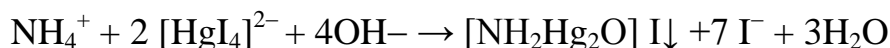
1. Щелочи (NaOH, KOH) выделяют из растворов солей аммония при нагревании газообразный аммиак:



*Выполнение реакции.* 1-2 мл раствора вносят в пробирку, осторожно, не касаясь стенок пробирки, добавляют 2-3 мл раствора NaOH или KOH, закрывают пробирку ватным тампоном и кладут сверху полоску универсальной индикаторной бумаги, смоченную дистиллированной водой. Пробирку с полученной реакционной смесью нагревают на водяной бане. Выделяющийся аммиак обнаруживают по посинению универсальной индикаторной бумаги или по специфическому запаху.

Реакция чувствительна и специфична, позволяет детально обнаруживать ион аммония в присутствии катионов всех аналитических групп.

2. Реактив Несслера (раствор  $K_2[HgI_4]$  в KOH) в присутствии  $NH_4^+$ -ионов образует характерный красно-бурый осадок:

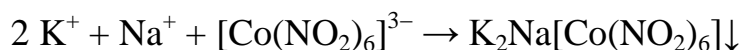


*Выполнение реакции.* 1-2 мл раствора помещают в пробирку, добавляют 2-3 мл реактива Несслера. При наличии катиона аммония наблюдают образование красно-бурого осадка.

Проведению реакции мешают катионы других аналитических групп, образующие окрашенные осадки гидроксидов. Реакция очень чувствительная, однако, менее специфична, чем реакция со щелочью.

### ***Обнаружение ионов $K^+$***

1. Гексанитрокобальтат(III) натрия (кобальтинитрит натрия)  $Na_3[Co(NO_2)_6]$  образует с ионами калия в нейтральной или слабокислой ( $pH = 5$ ) среде желтый осадок преимущественного состава  $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ :



*Выполнение реакции.* 1-2 мл раствора соли калия помещают в пробирку и добавляют 1-2 мл раствора кобальтинитрита натрия и, если осадок не выпадет, дают постоять 2-3 минуты. Образуется хорошо различимый осадок желтого цвета.

**ВНИМАНИЕ!!!** Для проведения реакции следует использовать только свежеприготовленный раствор реагента (темно-желтого цвета); розовый цвет раствора свидетельствует о том, что реагент разложился и не пригоден для анализа.

При малой концентрации ионов  $K^+$  осадок может не образоваться. В этом случае рекомендуется реакционную смесь охладить под струей водопроводной воды и потереть внутренние стенки пробирки стеклянной палочкой.

Проведению реакции мешает ион аммония, образующий аналогичный желтый осадок, поэтому в присутствии  $NH_4^+$  обнаружение ионов калия проводят по п.2.

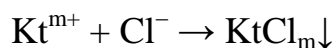
2. Обнаружение ионов  $K^+$  в присутствии ионов  $NH_4^+$ . При обнаружении ионов калия в присутствии ионов аммония последние необходимо удалить, переведя их в гексаметиленetetрамин (уротропин) действием формальдегида в щелочной среде ( $pH = 10$ ):



*Выполнение реакции.* В пробирку помещают 2-3 мл раствора и 3-4 мл формалина (40 % раствор формальдегида), капают фенолфталеин. Затем осторожно по каплям добавляют раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до появления устойчивой красной окраски индикатора, что указывает на сильно щелочную среду ( $\text{pH} > 10$ ), и полученную реакционную смесь около минуты нагревают. Затем раствор охлаждают под водопроводной водой, подкисляют уксусной кислотой до исчезновения красной окраски ( $\text{pH} = 5$ ) и к 2-3 мл полученного раствора добавляют 2-3 мл раствора кобальтинитрита натрия. Наблюдают образование желтого осадка. Если осадок не образуется, то протирают стенки пробирки стеклянной палочкой до помутнения раствора и отделяют выделившийся осадок на центрифуге.

## ***II аналитическая группа***

Групповым реагентом на катионы II аналитической группы является разбавленная соляная кислота  $\text{HCl}$ , которая осаждает данные катионы в виде нерастворимых хлоридов:



Полученные нерастворимые хлориды можно разделить следующим образом. Растворимость хлорида свинца  $\text{PbCl}_2$  в горячей воде сильно возрастает, что позволяет отделить его путем перевода осадка в раствор при нагревании. Хлорид серебра и ртути (I) по-разному реагируют с гидроксидом аммония. Хлорид серебра  $\text{AgCl}$  хорошо растворяется в избытке аммиака с образованием комплексной соли:



При прибавлении к осадку хлорида ртути (I) раствора аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$  он постепенно чернеет вследствие выделения мелкодисперсной металлической ртути:



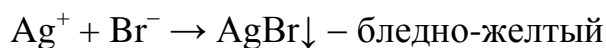


*Выполнение реакции.* В 2 пробирки наливают 1-2 мл раствора, затем приливают по 1-2 мл разбавленной соляной кислоты. Первую пробирку нагревают: исчезновение или уменьшение осадка говорит о наличии ионов  $Pb^{2+}$ . Во вторую пробирку приливают избыток раствора аммиака  $NH_4OH$ . Исчезновение или уменьшение осадка говорит о наличии ионов  $Ag^+$ , почернение осадка – ионов  $Hg_2^{2+}$ .

### ***Обнаружение ионов $Ag^+$***

Водные растворы солей серебра бесцветны.

1. Растворимые галогениды образуют с ионами серебра нерастворимые осадки различного цвета:



Осадок  $AgCl$  полностью растворяется в водном растворе аммиака ( $NH_4OH$ ) с образованием аммиачного комплекса  $Ag(NH_3)_2^+$ .

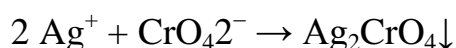


В отличие от хлорида серебра, бромид серебра незначительно растворим в растворе аммиака, а  $AgI$  не растворяется в  $NH_4OH$ . При действии на аммиачный раствор хлорида серебра иодида калия образуется желтый осадок  $AgI$ :



*Выполнение реакции.* 1-2 мл раствора нитрата серебра помещают в коническую пробирку и добавляют 1-2 мл раствора хлорида натрия. Наблюдают образование белого творожистого осадка. Затем осторожно по каплям при перемешивании добавляют раствор  $NH_4OH$  до полного растворения осадка. Затем к раствору добавляют 1-2 мл раствора иодида калия.

2. Реакция с хроматом калия. Хромат калия  $K_2CrO_4$  в нейтральной среде образует с ионами серебра кирпично-красный осадок хромата серебра:



Осадок растворяется в азотной кислоте и гидроксиде аммония.

*Выполнение реакции.* 2-3 мл раствора нитрата серебра помещают в пробирку и добавляют 1-2 мл раствора хромата калия. Наблюдают образование кирпично-красного осадка.

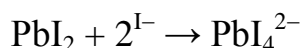
### ***Обнаружение ионов $Pb^{2+}$***

Водные растворы солей свинца бесцветны.

1. Реакция с иодид-ионами. Иодид-ионы  $I^-$  образуют с ионами свинца желтый осадок иодида свинца:



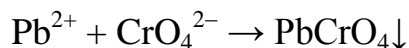
Осадок  $PbI_2$  растворяется при нагревании в воде, в растворе уксусной кислоты, а в избытке иодид-иона образует растворимый тетраиодомплекс:



*Выполнение реакции.* 2-3 капли раствора нитрата свинца помещают в пробирку и добавляют 1-2 капли раствора иодида калия. Наблюдают образование желтого осадка.

Затем прибавляют 8-10 капель воды и 8-10 капель 2 М раствора уксусной кислоты и смесь нагревают на водяной бане до растворения осадка. Быстро охлаждают пробирку с раствором под струей холодной воды и наблюдают выпадение осадка иодида свинца в виде блестящих золотистых кристаллов («золотой дождь»).

2. Реакция с хроматом калия. Хромат калия  $K_2CrO_4$  с ионами свинца в нейтральной или слабокислой среде образует желтый осадок хромата свинца:



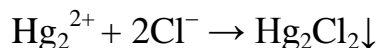
*Выполнение реакции.* 2-3 капли раствора нитрата свинца помещают в пробирку и добавляют 1-2 капли раствора хромата калия. Наблюдают образование желтого осадка.

### ***Обнаружение ионов $Hg_2^{2+}$***

Водные растворы солей ртути(I) бесцветны.

Растворы солей ртути (I) содержат группировку  $\text{—Hg—Hg—}$ , в которой ртуть двухвалентна но одна единица валентности затрачивается на связь между атомами ртути. Поэтому формальная степень окисления ртути равна +1.

1. Реакция с хлорид-ионами. Катионы  $\text{Hg}_2^{2+}$  при взаимодействии с хлорид-ионами  $\text{Cl}^-$  в растворах образуют белый осадок каломели :



При прибавлении к осадку каломели раствора аммиака ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) он постепенно чернеет вследствие выделения мелкодисперсной металлической ртути:



*Выполнение реакции.* 2-3 капли раствора нитрата ртути (I) помещают в пробирку и добавляют 2-3 капли раствора хлорида натрия. Наблюдают образование белого осадка.

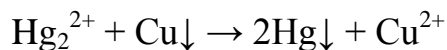
К полученному осадку добавляют 3-4 капли 6 М раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и наблюдают почернение осадка.

2. Реакция с хлоридом олова(II). Хлорид олова (II)  $\text{SnCl}_2$  восстанавливает ионы одновалентной ртути в солянокислой среде до черной мелкодисперсной металлической ртути:



*Выполнение реакции.* 2-3 капли раствора нитрата ртути (I) помещают в пробирку и добавляют 2-3 капли солянокислого раствора хлорида олова(II). Наблюдают образование белого, постепенно чернеющего осадка.

3. Реакция с медью. Металлическая медь вытесняет ионы ртути (I) из растворов ее солей. При этом выделяется металлическая ртуть:



*Выполнение реакции.* Медную проволоку (или пластинку) помещают в фарфоровую чашку, добавляют 2-3 капли 6 М  $\text{HNO}_3$  и 1-2 капли нитрата ртути (I). На поверхности проволоки (пластинки) наблюдают темное окрашивание,

которое при потирании фильтровальной бумагой становится серебристо-блестящим.

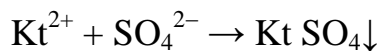
4. Реакция с дифенилкарбазидом. Дифенилкарбазид  $O=C(NH-NH-C_6H_5)_2$  образует с растворами солей ртути (I) в кислой среде осадок (или раствор) внутримолекулярной соли сине-фиолетового цвета.

*Выполнение реакции.* 4-5 мл раствора нитрата ртути (I) помещают в пробирку, добавляют 1-2 мл 2 М раствора  $HNO_3$  и 3-4 мл раствора дифенилкарбазида. Наблюдают образование сине-фиолетового осадка (или раствора).

Реакции мешают ионы ртути(II).

### ***III аналитическая группа***

Групповым реагентом на катионы III аналитической группы является серная кислота  $H_2SO_4$ , которая осаждает данные катионы в виде нерастворимых сульфатов. Поскольку сульфат кальция имеет хорошую растворимость, то для его выделения необходимо добавить этиловый спирт.



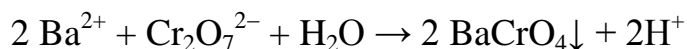
*Выполнение реакции.* В пробирку помещают 2-3 мл раствора и добавляют 2-3 мл раствора серной кислоты. При наличии катионов  $Ba^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  наблюдают образование белого кристаллического осадка. Затем к полученной смеси добавляют 1-2 мл этилового спирта  $C_2H_5OH$ . Выпадение осадка говорит о наличии катионов  $Ca^{2+}$ .

### ***Обнаружение ионов $Ba^{2+}$***

1. Реакция с дихроматом калия. Дихромат калия  $K_2Cr_2O_7$  образует с ионами бария желтый осадок  $BaCrO_4$ . В водном растворе дихромата имеется небольшое количество ионов  $CrO_4^{2-}$ , возникающих в результате равновесия:



При  $\text{pH} = 5$  концентрация ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  достаточна для того, чтобы произведение растворимости для  $\text{BaCrO}_4$  оказалось превышенным, и реакция протекает по уравнению:



В результате реакции в растворе накапливаются ионы водорода, что препятствует сдвигу равновесия вправо. Чтобы добиться полного осаждения хромата бария, к раствору следует добавить избыток ацетата натрия. Ацетат-ионы связывают ионы водорода в слабую уксусную кислоту ( $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ ), которая с избытком  $\text{CH}_3\text{COONa}$  образует ацетатную буферную смесь, поддерживающую слабокислую среду с  $\text{pH} = 5$ .

В этих условиях ионы  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  не образуют осадков хроматов и обнаружению  $\text{Ba}^{2+}$  не мешают. Реакция также используется для отделения катионов стронция и кальция от ионов бария.

*Выполнение реакции.* В пробирку помещают 3 мл раствора соли бария, добавляют 3 мл раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и 3 мл раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Наблюдают образование желтого осадка.

2. Реакция образования смешанных кристаллов. Обнаружение ионов бария в этом случае основано на способности сульфата бария образовывать с перманганатом калия смешанные (изоморфные) кристаллы розового цвета вследствие близости параметров их кристаллических решеток:



*Выполнение реакции.* 2-3 капли раствора соли бария помещают в коническую пробирку и добавляют 2-3 капли раствора перманганата калия до образования устойчивой фиолетовой окраски. Затем приливают 8-10 капель 2 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , несколько капель 3 % раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  до обесцвечивания реакционной смеси и образовавшийся осадок отделяют от раствора на центрифуге. Наблюдают розовый цвет осадка.

В отличие от  $\text{Ba}^{2+}$  ионы стронция смешанных кристаллов не образуют и в результате реакции выделяется белый осадок сульфата стронция. Осадок  $\text{CaSO}_4$  вследствие его значительной растворимости ( $K_s = 2,5 \cdot 10^{-5}$ ) не образуется.

### **Обнаружение ионов $Sr^{2+}$**

1. Реакция с гипсовой водой. Гипсовая вода (насыщенный раствор  $CaSO_4$ ) образует с ионами стронция белый осадок  $SrSO_4$ :

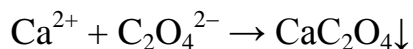


*Выполнение реакции.* 4-5 мл раствора соли стронция (не следует брать насыщенный раствор сульфата стронция!!!) помещают в пробирку, добавляют 4-5 мл гипсовой воды и полученную реакцию смесь нагревают на водяной бане в течение 4-5 минут. Наблюдают появление незначительного помутнения раствора.

Обнаружению стронция по этой реакции мешает присутствие ионов  $Ba^{2+}$ , которые с гипсовой водой мгновенно образуют обильный белый осадок сульфата бария.

### **Обнаружение ионов $Ca^{2+}$**

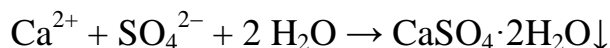
1. Реакция с оксалатом аммония. Оксалат аммония  $(NH_4)_2C_2O_4$  образует с ионами кальция белый осадок оксалата кальция, растворимый в минеральных кислотах, но не растворимый в уксусной кислоте:



*Выполнение реакции.* В пробирку помещают 2-3 мл раствора соли кальция (не следует брать насыщенный раствор сульфата кальция!!!) и добавляют 2-3 мл раствора оксалата аммония. Наблюдают образование белого кристаллического осадка.

Реакции мешает присутствие ионов  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , дающие аналогичные осадки.

2. Микрокристаллоскопическая реакция. Основана на образовании катионами кальция с сульфат-ионами кристаллов гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  игольчатой формы:



*Выполнение реакции.* На предметное стекло помещают 1 каплю раствора соли кальция, добавляют 1 каплю 2 н. раствора  $H_2SO_4$  и осторожно нагревают

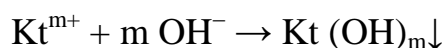
на плитке до появления белой каемки на границе капли. Затем наблюдают под микроскопом образовавшиеся крупные кристаллы гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  игольчатой формы, в виде сросшихся пучков.

Реакции мешает присутствие ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ , образующие белые осадки сульфатов бария и стронция.

#### ***IV аналитическая группа***

Групповыми реагентами на катионы IV аналитической группы являются раствора гидроксида натрия или калия и гидроксида аммония.

Щелочи осаждают данные катионы в виде гидроксидов, при избытке щелочи гидроксиды превращаются в соответствующие гидроксикомплексы:



Раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  образует с катионами VI аналитической группы осадки гидроксидов, не растворимы в избытке реагента:

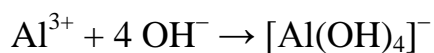


*Выполнение реакции.* 4-5 мл раствора помещают в пробирку и осторожно по каплям добавляют 2 М раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  при перемешивании. Наблюдают образование осадка, который постепенно растворяется.

#### ***Обнаружение ионов $\text{Al}^{3+}$***

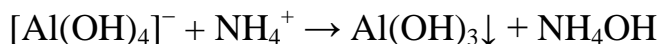
Водные растворы солей алюминия бесцветны.

1. Реакция образования гидроксида алюминия. При действии избытка щелочи ( $\text{pH} > 10$ ) на раствор, содержащий ион  $\text{Al}^{3+}$ , образуется растворимый гидроксидный комплекс алюминия по реакции:



Добавление к полученному раствору хлорида аммония приводит к связыванию избыточных гидроксильных ионов в малодиссоциированные молекулы  $\text{NH}_4\text{OH}$ , которые с избытком хлорида аммония представляют аммонийную буферную смесь ( $\text{pH} = 9$ ). При этом значении pH реакция

останавливается на стадии образования белого осадка  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , который устойчив в интервале  $\text{pH} = 5-10$ :



*Выполнение реакции.* К 4-5 мл раствора соли алюминия осторожно по каплям при перемешивании добавляют 2 М раствор  $\text{NaOH}$  (или  $\text{KOH}$ ) до полного растворения образующегося белого осадка гидроксида алюминия. К полученному раствору по каплям прибавляют насыщенный раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до  $\text{pH} = 9$  (контроль по универсальной индикаторной бумаге) и нагревают на водяной бане. Наблюдают образование аморфного осадка гидроксида алюминия в виде белых студенистых хлопьев.

### ***Обнаружение ионов $\text{Cr}^{3+}$***

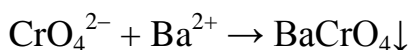
Водные растворы солей хрома имеют зеленую или фиолетовую окраску.

1. Реакция образования хромат-иона. Обнаружение ионов  $\text{Cr}^{3+}$  по этой реакции основано на его окислении пероксидом водорода в щелочной среде до хромат-иона, имеющего желтую окраску:



*Выполнение реакции.* 2-3 капли раствора соли хрома(III) помещают в коническую пробирку, добавляют 4-5 капель 2 М раствора  $\text{NaOH}$ , 4-5 капель 3 % раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и нагревают на водяной бане. Наблюдают желтую окраску реакционной смеси.

Для подтверждения образования хромат-иона к полученному раствору добавляют несколько капель 6 М раствора уксусной кислоты до  $\text{pH} = 5$  (контроль по универсальной индикаторной бумаге), после чего добавляют 2-3 капли раствора соли бария. Наблюдают образование желтого осадка хромата бария, который отделяют от раствора на центрифуге:



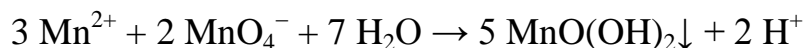
2. Образование надхромовой кислоты. Обнаружение ионов  $\text{Cr}^{3+}$  по этой реакции основано на его последовательном окислении до дихромат-иона и



надхромовой кислоты действием избытка перманганата калия и пероксида водорода в кислой среде:



Образование бурого осадка диоксида марганца  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  обусловлено окислением первоначально образующихся в кислой среде ионов  $\text{Mn}^{2+}$  избытком перманганата калия:



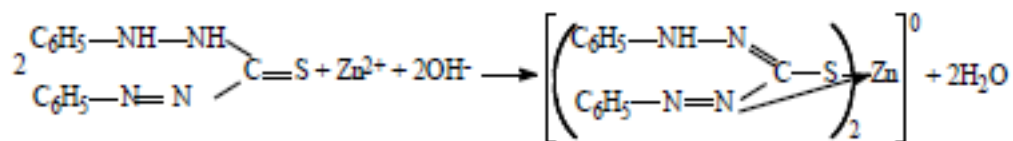
Образующаяся надхромовая кислота окрашивает раствор в синий цвет. Однако, в водных растворах надхромовая кислота неустойчива и быстро разлагается до соединений хрома (III) зеленого цвета. Поэтому её экстрагируют из водного раствора каким-либо органическим экстрагентом, слой которого окрашивается в интенсивно синий цвет.

*Выполнение реакции.* 2-3 мл раствора соли хрома (III) помещают в коническую пробирку, добавляют 4-5 мл 6 М азотной кислоты, 5-6 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  и нагревают на водяной бане в течение 1-2 минут. Фиолетовая окраска раствора указывает на то, что взятого количества перманганата хватило для окисления всех имеющихся в растворе ионов  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . В противном случае следует добавить ещё 1-2 мл раствора перманганата и повторить операцию. Добившись фиолетовой окраски, осадок образовавшегося диоксида марганца центрифугируют, а центрифугат сливают в чистую пробирку и охлаждают под водопроводной водой. Затем прибавляют к нему 8-10 капель изоамилового спирта, 5-6 мл раствора пероксида водорода и полученную реакцию смесь энергично встряхивают. Наблюдают обесцвечивание водного раствора и окрашивание слоя изоамилового спирта в синий цвет.

### ***Обнаружение ионов $\text{Zn}^{2+}$***

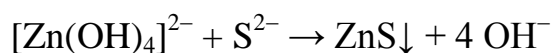
Водные растворы солей цинка бесцветны.

1. Реакция с дитизоном. Дитизон (дифенилтиокарбазон) в щелочной среде ( $\text{pH} > 10$ ) образует с ионами  $\text{Zn}^{2+}$  внутрикомплексное соединение, окрашенное в малиново-красный цвет:



*Выполнение реакции.* 5 мл раствора соли цинка помещают в пробирку и по каплям добавляют 6 М раствор NaOH до растворения образующегося белого осадка гидроксида цинка (образуется гидроксокомплекс  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ). Помещают 1 каплю полученного раствора на полоску фильтровальной бумаги и по периферии влажного пятна наносят раствор дитизона в четыреххлористом углероде. Наблюдают малиново-красное окрашивание. В отсутствие ионов цинка имеет место оранжевое окрашивание, свойственное свободному дитизону в щелочной среде. Для наглядности следует проделать «холостой опыт», для чего наносят на бумагу 1 каплю 6 М раствора NaOH и раствор дитизона по периферии пятна. Наблюдают оранжевое окрашивание.

2. Реакция с сульфидом натрия. При действии на сильнощелочной раствор соли цинка ( $\text{pH} > 10$ ) раствора сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  образуется белый осадок сульфида цинка:

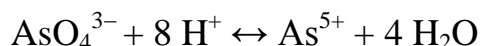
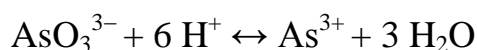


*Выполнение реакции.* 2-3 мл раствора гидроксокомплекса цинка, полученного при изучении реакции ионов цинка с дитизоном (см. п. 1), помещают в чистую пробирку, добавляют 1-2 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  и наблюдают образование белого осадка.

### **Обнаружение ионов $\text{As}^{3+}$**

Водные растворы солей мышьяка бесцветны.

В водных растворах мышьяк (III) и мышьяк (V) существуют преимущественно в виде анионов  $\text{AsO}_3^{3-}$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$ , которые только при сильном подкислении соляной кислотой переходят в катионы:

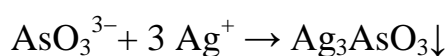


Поэтому мышьяк (III) и мышьяк (V) открывают в виде арсенит- и арсенат-ионов.

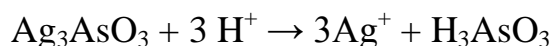
При работе с соединениями мышьяка необходимо соблюдать особую осторожность, так как все они очень ядовиты!

а) Обнаружение арсенит-ионов  $\text{AsO}_3^{3-}$ .

1. Реакция с нитратом серебра. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  образует с ионами  $\text{AsO}_3^{3-}$  желтый аморфный осадок арсенита серебра:

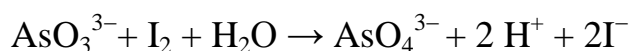


Осадок растворяется в  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



*Выполнение реакции.* 2-3 мл раствора арсенита натрия помещают в пробирку и добавляют 2-3 мл раствора нитрата серебра. Наблюдают образование желтого осадка.

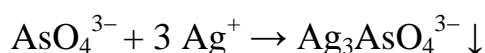
2. Реакция с йодной водой. Йод  $\text{I}_2$  окисляет арсенит-ионы до арсенатов в нейтральной или слабощелочной среде (раствор йода обесцвечивается):



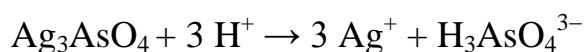
*Выполнение реакции.* 3-5 мл раствора арсенита натрия помещают в пробирку, добавляют твердый гидрокарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$  до слабощелочной среды ( $\text{pH} = 8$ , контроль по универсальной индикаторной бумаге) и 2-3 мл йодной воды (водный раствор йода). Наблюдают исчезновение желтой окраски йода (обесцвечивание).

б) Реакции арсенат-ионов  $\text{AsO}_4^{3-}$ .

1. Реакция с нитратом серебра. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  образует с ионами  $\text{AsO}_4^{3-}$  аморфный осадок арсената серебра коричневого (шоколадного) цвета:

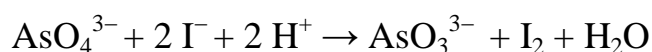


Осадок растворяется в  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



*Выполнение реакции.* 2-3 мл раствора арсената натрия помещают в пробирку и добавляют 2-3 мл раствора нитрата серебра. Наблюдают образование коричневого осадка.

2. Реакция с иодидом калия. Арсенат-ионы при взаимодействии с иодидом калия KI в кислой среде окисляют иодид-ионы до свободного йода и раствор окрашивается в желтый цвет:



В присутствии крахмала раствор окрашивается в синий цвет вследствие образования комплекса йода с крахмалом. При экстракции йода в органический растворитель, слой последнего окрашивается в фиолетовый (розовый) цвет.

*Выполнение реакции.* 3-5 мл раствора арсената натрия помещают в пробирку, добавляют 2-3 мл 6 М раствора HCl и 3-5 мл раствора KI. Наблюдают желтое окрашивание раствора.

Половину полученного раствора переносят в чистую пробирку и добавляют 3-4 мл раствора крахмала. Наблюдают синее окрашивание.

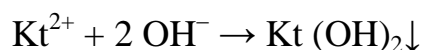
К оставшейся части раствора добавляют 5-6 мл хлористого метилена (четырёххлористого углерода), энергично встряхивают содержимое пробирки и наблюдают окрашивание органического слоя в фиолетовый (розовый) цвет.

Реакции мешает присутствие других окислителей, выделяющих I<sub>2</sub> из иодида калия.

### ***V аналитическая группа***

Групповыми реагентами на катионы V аналитической группы являются раствор гидроксида натрия или калия и гидроксида аммония.

Щелочи и гидроксид аммония осаждают данные катионы в виде гидроксидов, нерастворимых в избытке реагента



*Выполнение реакции.* 4-5 мл раствора помещают в пробирку и осторожно по каплям добавляют 2 М раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  при перемешивании. Наблюдают образование осадка, который не растворяется.

### ***Обнаружение ионов $\text{Mg}^{2+}$***

1. Реакция с гидрофосфатом натрия. Гидрофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  образует с солями магния в присутствии аммонийной буферной смеси ( $\text{pH} = 9$ ) белый кристаллический осадок двойного фосфата магния и аммония:



Присутствие аммонийной буферной смеси необходимо для предотвращения образования осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ .

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят по 1-2 мл растворов соли магния, хлорида и гидроксида аммония, а затем к полученной смеси добавляют 2-3 мл раствора гидрофосфата натрия и наблюдают образование характерного белого кристаллического осадка.

Реакции мешают катионы II аналитической группы, образующие в этих условиях белые осадки фосфатов.

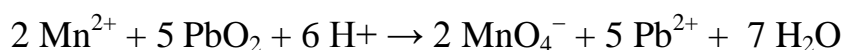
2. Микрориспаллоскопическая реакция. Для обнаружения  $\text{Mg}^{2+}$  микрориспаллоскопическим методом на предметное стекло помещают 1 каплю раствора с осадком, полученного в п. 1, и рассматривают форму кристаллов (звездочки или дендриты) под микроскопом.

Реакцию можно проводить непосредственно на предметном стекле, когда к капле раствора соли магния в аммонийном буфере добавляют 1 каплю раствора гидрофосфата натрия.

### ***Обнаружение ионов $\text{Mn}^{2+}$***

Водные растворы солей марганца(II) бесцветны.

1. Окисление до перманганат-иона. Окислители (например,  $\text{PbO}_2$ ) в кислой среде окисляют ионы  $\text{Mn}^{2+}$  до перманганат-ионов, окрашивающих раствор в малиновый (фиолетовый) цвет:

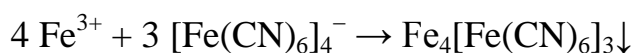


*Выполнение реакции.* В пробирку помещается  $\text{PbO}_2$ , 1 мл исследуемого раствора соли марганца (II), добавляют 3-4 мл 6 М раствора азотной кислоты и 5-6 мл воды. Наблюдают малиновую (фиолетовую) окраску раствора. Реакция перевода  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MnO}_4^-$  специфична, позволяет обнаружить ион в присутствии катионов всех аналитических групп.

### ***Обнаружение ионов $\text{Fe}^{3+}$***

Водные растворы солей железа(III) имеют желтую окраску.

1. Реакция с гексацианоферратом (II) калия. Гексацианоферрат(II) калия (ферроцианид калия)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  образует с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  темно-синий осадок «берлинской лазури»:



Реакция проводится в слабокислых или нейтральных растворах (рН = 3–7), строго специфична и позволяет детально обнаруживать ион  $\text{Fe}^{3+}$  в присутствии других катионов.

*Выполнение реакции.* В пробирку помещают 2-3 мл раствора, добавляют 1 мл 2 М раствора  $\text{HCl}$  и 1-2 мл раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Наблюдают образование темно-синего осадка.

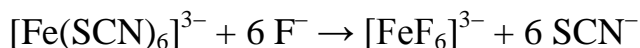
2. Реакция с тиоцианат-ионами. Тиоцианат-ионы  $\text{SCN}^-$  образуют с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  комплексные соединения, окрашивающие раствор в красный цвет. В зависимости от соотношения концентраций реагентов могут образовываться комплексное соединение.



*Выполнение реакции.* К 2-3 мл раствора добавляют 1-2 мл раствора тиоцианата (роданида) аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  или калия  $\text{KSCN}$ . Наблюдают красное окрашивание реакционной смеси.

Далее к полученному окрашенному раствору добавляют несколько капель раствора фторида аммония (или натрия). Наблюдают исчезновение красной

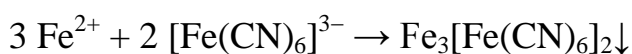
окраски (обесцвечивание) вследствие образования более прочного бесцветного фторидного комплекса железа (III):



### **Обнаружение ионов $\text{Fe}^{2+}$**

Водные растворы солей железа (II) окрашены в бледно-зеленый цвет.

1. Реакция с гексацианоферратом (III) калия. Гексацианоферрат (III) калия (феррицианид калия)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  образует с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  синий осадок «турнбулевой сини»:



Реакция проводится в слабокислых или нейтральных растворах ( $\text{pH} = 3-7$ ), строго специфична и позволяет точно обнаруживать ион  $\text{Fe}^{2+}$  в присутствии других катионов.

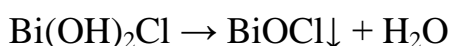
*Выполнение реакции.* ВНИМАНИЕ!!! Растворы солей железа (II) легко окисляются на воздухе, поэтому раствор для сравнительных испытаний готовят непосредственно перед опытом, растворяя несколько кристаллов сухого  $\text{FeSO}_4$  в небольшом количестве воды.

В пробирку помещают 2-3 мл раствора, добавляют 1 мл 2 М раствора  $\text{HCl}$  и 1-2 мл раствора  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Наблюдают образование темно-синего осадка.

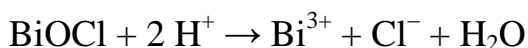
### **Обнаружение ионов $\text{Bi}^{3+}$**

Растворы солей висмута бесцветны.

1. Реакция гидролиза. При сильном разбавлении водой растворов солей висмута, например  $\text{BiCl}_3$ , выпадает белый осадок основной соли  $\text{BiOCl}$  (хлорид висмута). Реакция идет ступенчато:



Полученный осадок висмута растворяется в сильных кислотах:



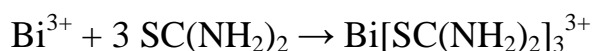
*Выполнение реакции.* 2-3 мл раствора помещают в пробирку, добавляют 8-10 мл воды и 1-2 мл раствора хлорида натрия. Наблюдают образование белого осадка.

2. Реакция восстановления Bi (III) до Bi (0). Гидроксокомплексы олова (II)  $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$  в сильнощелочной среде ( $\text{pH} > 10$ ) восстанавливают ионы  $\text{Bi}^{3+}$  до металлического висмута:



*Выполнение реакции.* В отдельной пробирке приготавливают раствор гидроксокомплекса олова (II) (станнита натрия). Для этого к 2-3 каплям раствора  $\text{SnCl}_2$  добавляют по каплям при перемешивании 2 М раствор  $\text{NaOH}$  до растворения образующегося осадка  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ . К полученному щелочному раствору прибавляют 2 капли раствора нитрата висмута. Наблюдают образование черного осадка металлического висмута.

3. Тиомочевина  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  при действии на азотнокислые растворы солей висмута образует комплексные ионы  $\text{Bi}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3^{3+}$  желтого цвета:

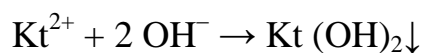


*Выполнение реакции.* 4-5 мл раствора помещают в пробирку, добавляют 1 мл 2 М раствора  $\text{HNO}_3$  и 4-5 мл раствора тиомочевины. Наблюдают окрашивание раствора в желтый цвет.

## ***VI аналитическая группа***

Групповыми реагентами на катионы VI аналитической группы являются раствора гидроксида натрия или калия и гидроксида аммония.

Щелочи осаждают данные катионы в виде гидроксидов, нерастворимых в избытке щелочи



Осадок гидроксида растворим в избытке аммиака с образованием аммиачного комплекса:



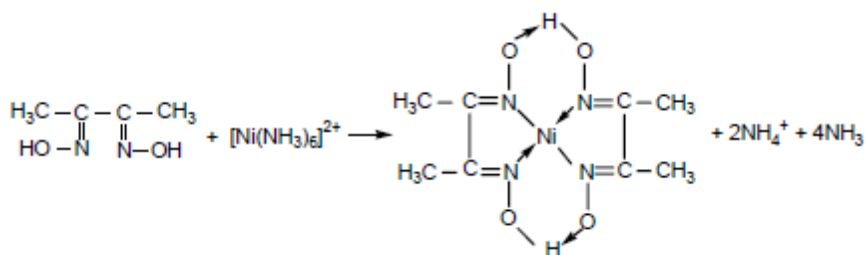


*Выполнение реакции.* 1-2 мл раствора помещают в пробирку, добавляют NaOH. Наблюдают образование осадка. Затем по каплям при перемешивании добавляют раствор NH<sub>4</sub>OH, при этом осадок постепенно растворяется.

### **Обнаружение ионов Ni<sup>2+</sup>**

Водные растворы солей никеля имеют зеленую окраску.

1. Диметилглиоксим (реактив Чугаева) образует с ионами никеля внутрикомплексное соединение окрашенное в ярко-красный цвет:



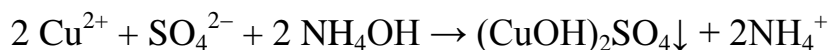
*Выполнение реакции.* 2-3 мл раствора помещают в пробирку, добавляют 4-5 мл 6 М раствора NH<sub>4</sub>OH и 1-2 мл спиртового раствора диметилглиоксима. Наблюдают образование ярко-красного осадка.

Обнаружению ионов никеля по этой реакции мешают ионы Fe<sup>2+</sup>, которые с диметилглиоксимом образуют растворимый комплекс красного цвета. Для устранения мешающего действия ионов железа(II) их окисляют пероксидом водорода до Fe<sup>3+</sup>.

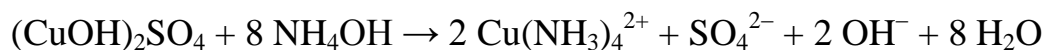
### **Обнаружение ионов Cu<sup>2+</sup>**

Водные растворы солей меди (II) окрашены в голубой цвет.

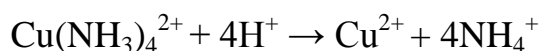
1. Раствор аммиака (гидроксида аммония) NH<sub>4</sub>OH, прибавленный в небольшом количестве к раствору соли меди(II), осаждает основную соль, например (CuOH)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, зеленоватого цвета:



В избытке аммиака (pH =9) образуется аммиачный комплекс меди интенсивно-синего цвета:



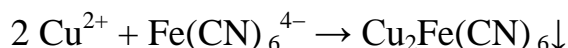
Аммиачный комплекс меди при подкислении разрушается вследствие связывания  $\text{NH}_3$  ионами  $\text{H}^+$  с образованием более устойчивого комплекса  $\text{NH}_4^+$ . При этом синяя окраска раствора переходит в голубую (цвет иона  $\text{Cu}^{2+}$ ):



*Выполнение реакции.* 4-5 мл раствора помещают в пробирку и осторожно по каплям добавляют 2 М раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  при перемешивании. Наблюдают образование зеленоватого осадка, который постепенно растворяется с образованием синего раствора.

3-4 мл полученного раствора аммиаката меди вносят в чистую пробирку и добавляют по каплям 2 М раствор  $\text{HCl}$ . Наблюдают переход синей окраски в голубую.

2. Гексацианоферрат (II) калия (ферроцианид калия)  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  образует в нейтральной или слабокислой среде с ионами меди (II) красно-коричневый осадок гексацианоферрата (II) меди:



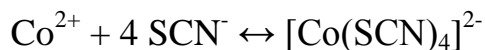
Осадок нерастворим в разбавленных кислотах, но растворяется в аммиаке с образованием комплексного иона  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .

*Выполнение реакции.* 3-4 мл раствора помещают в пробирку и добавляют 2-3 мл раствора  $\text{KFe}(\text{CN})_6$ . Наблюдают образование красно-коричневого осадка.

### ***Обнаружение ионов $\text{Co}^{2+}$***

Водные растворы солей кобальта (II) имеют розовую окраску.

1. Тиоцианат-ионы  $\text{SCN}^-$ , взятые в избытке, образуют с ионами  $\text{Co}^{2+}$  окрашенное в синий цвет комплексное соединение по реакции:



Комплекс в водных растворах неустойчив и равновесие комплексообразования смещено влево в сторону свободного иона кобальта (II), имеющего розовую окраску. Поэтому реакцию проводят в присутствии органического растворителя, экстракция комплекса в который приводит к

повышению его устойчивости и окрашиванию органического слоя в синий цвет.

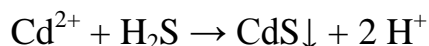
*Выполнение реакции.* 2-3 мл раствора помещают в пробирку, добавляют 8-10 мл насыщенного раствора тиоцианата (роданида) аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , 8-10 капель изоамилового спирта и энергично встряхивают содержимое пробирки. Наблюдают синее окрашивание слоя изоамилового спирта.

Реакции мешает присутствие ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , дающих с роданидом аммония красную окраску, на фоне которой невозможно наблюдать синюю окраску комплекса кобальта. С целью устранения мешающего действия ионов  $\text{Fe}^{3+}$  их связывают (маскируют) в прочный бесцветный фторидный комплекс  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ , добавляя в реакционную смесь несколько капель раствора фторида аммония.

### ***Обнаружение ионов $\text{Cd}^{2+}$***

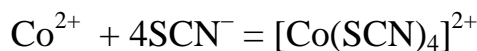
Водные растворы солей кадмия бесцветны.

1. Сероводород образует с ионами  $\text{Cd}^{2+}$  желтый осадок сульфида:



*Выполнение реакции.* 1-2 мл раствора помещают в пробирку, добавляют 1-2 мл раствора уксусной кислоты и 1-2 мл раствора  $\text{H}_2\text{S}$  при перемешивании.

2. Тиоцианат аммония (или калия)  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ( $\text{KSCN}$ ) в уксуснокислом растворе при  $\text{pH} = 4-5$  с ионами  $\text{Co}^{2+}$  образует комплексную соль сине-голубого цвета:



Ион  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$  неустойчив и легко распадается в водных растворах. Поэтому для проведения реакции необходим либо большой избыток тиоцианат-ионов, либо присутствие органических растворителей (изоамиловый спирт, ацетон), подавляющих диссоциацию комплекса. Мешают ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , которые маскируют добавлением  $\text{NH}_4\text{F}$  (KF).

*Выполнение реакции.* К 1-2 мл раствора добавляют твердый тиоцианат аммония (калия), твердый фторид аммония, 5-7 капель изоамилового спирта и встряхивают. Слой изоамилового спирта окрашивается в синий цвет.

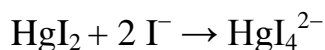
### **Обнаружение ионов $Hg^{2+}$**

Водные растворы солей ртути (II) бесцветны.

1. Иодид калия KI образует с ионами  $Hg^{2+}$  оранжево-красный осадок  $HgI_2$ :



В избытке реагента осадок  $HgI_2$  с образованием устойчивого комплексного иона  $HgI_4^{2-}$  светло-желтого цвета:

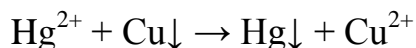


*Выполнение реакции.* 2-3 мл раствора помещают в пробирку и добавляют по каплям раствор KI. Наблюдают выпадение оранжевого осадка  $HgI_2$  и его последующее растворение с образованием светло-желтого раствора.

Если к полученному раствору комплекса прибавить одну каплю  $NH_4Cl$  и несколько капель концентрированного раствора NaOH, то образуется красно-бурый осадок в соответствии с реакцией Несслера (обнаружение ионов  $NH_4^+$ ).

2. Металлическая медь вытесняет ионы ртути из растворов ее солей.

При этом выделяется металлическая ртуть:



*Выполнение реакции.* Медную проволоку (или пластинку) помещают в фарфоровую чашку, добавляют 2-3 капли 6 М  $HNO_3$  и 1-2 капли нитрата ртути (II). На поверхности проволоки (пластинки) наблюдают темное окрашивание, которое при потирании фильтровальной бумагой становится серебристо-блестящим.

3. Реакция с дифенилкарбазидом. Дифенилкарбазид  $O=C(NH-NH-C_6H_5)_2$  образует с растворами солей ртути (II) в кислой среде осадок внутриккомплексной соли сине-фиолетового цвета:

*Выполнение реакции.* 4-5 мл раствора помещают в пробирку, добавляют 1-2 мл 2 М раствора  $HNO_3$  и 3-4 мл раствора дифенилкарбазида. Наблюдают образование сине-фиолетового осадка.

Реакции мешают ионы ртути (I).

### **Обнаружение ионов $Sb^{3+}$**

Растворы солей сурьмы бесцветны.

Соли сурьмы (III) и сурьмы (V) в водных растворах гидролизуются с образованием осадков малорастворимых основных солей. Поэтому обычно используют солянокислые растворы, в которых образуются соответствующие ацидокомплексы  $\text{SbCl}_6^{3-}$  и  $\text{SbCl}_6^-$ .

1. При разбавлении водой солянокислого раствора соли сурьмы(III) образуется белый осадок  $\text{SbOCl}$  (хлорид стибила):

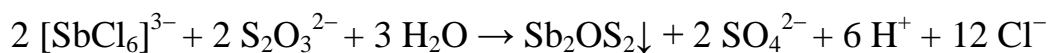


В отличие от  $\text{BiOCl}$  осадок  $\text{SbOCl}$  растворяется не только в  $\text{HCl}$ , но и в винной кислоте:



*Выполнение реакции.* 1 мл солянокислого раствора помещают в пробирку и добавляют 6-8 мл воды. Наблюдают образование белого осадка. К полученному раствору с осадком добавляют 5-6 капель раствора винной кислоты и нагревают на водяной бане. Наблюдают растворение осадка.

2. Тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в слабокислой среде образует с ионами сурьмы (III) кирпично-красный осадок сероокиси сурьмы  $\text{Sb}_2\text{OS}_2$ :



*Выполнение реакции.* 3-4 мл раствора помещают в пробирку, добавляют 2-3 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и нагревают на водяной бане. Наблюдают образование кирпично-красного осадка.

## Определение анионов

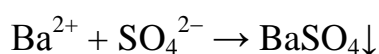
Качественный анализ на анионы проводится в соответствии с кислотно-основной классификацией. В первую очередь проводят реакцию с групповым реагентом. При положительной реакции проводят обнаружение ионов из данной аналитической группы с новыми порциями раствора. В описании хода выполнения реакции под раствором подразумевается анализируемый раствор и стандартный раствор, содержащий определяемый ион: реакции проводятся параллельно в двух отдельных пробирках.

### *I аналитическая группа*

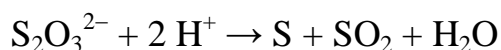
Групповым реагентом на анионы I аналитической группы является хлорид бария в нейтральном или слабощелочном растворе. Анионы этой группы образуют малорастворимые в воде соли бария, но легко растворимые, за исключением сульфата бария, в минеральных кислотах. Соли серебра, за исключением сульфата серебра, малорастворимы в воде, но растворимы в азотной кислоте.

### *Обнаружение ионов $SO_4^{2-}$*

1. Хлорид бария  $BaCl_2$  при взаимодействии с растворами, содержащими  $SO_4^{2-}$ , образует белый осадок  $BaSO_4$ , практически нерастворимый в воде и в минеральных кислотах.



Обнаружению сульфат-ионов мешают тиосульфат ионы, так как подкислении выделяется белый осадок серы, также нерастворимый в кислотах:

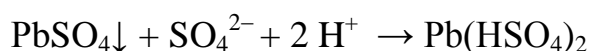
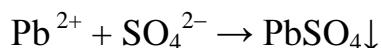


Отличить  $BaSO_4$  от серы можно, используя способность сульфата бария к образованию с  $KMnO_4$  смешанных кристаллов розового цвета за счет соосаждения.

*Выполнение реакции.* К 1-2 мл раствора, подкисленного  $HCl$ , прибавляют 1 мл раствора  $KMnO_4$  и раствор  $BaCl_2$ . Затем избыток  $KMnO_4$

восстанавливают раствором перекиси водорода, при этом раствор обесцвечивается, а осадок окрашивается в розовый цвет, что служит доказательством образования осадка  $\text{BaSO}_4$ .

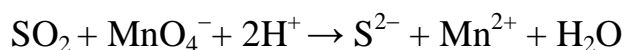
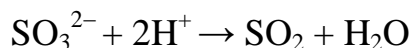
2. Нитрат свинца  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  образует белый кристаллический осадок сульфата свинца, малорастворимый в воде и минеральных кислотах, но растворимый при действии концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  за счет образования кислой соли  $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ .



*Выполнение реакции.* К 1-2 мл раствора прибавляют 1 мл раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и наблюдают образование белого осадка. Затем приливают раствор серной кислоты, при этом осадок растворяется.

### ***Обнаружение ионов $\text{SO}_3^{2-}$***

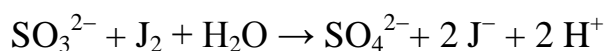
1. Минеральные кислоты (серная и соляная) разлагают соли сернистой кислоты с выделением оксида серы (II), который легко обнаруживается по запаху горячей серы и по обесцвечиванию раствора иода или  $\text{KMnO}_4$



*Выполнение реакции.* К 1-2 мл раствора прибавляют 2-3 мл раствора соляной или серной кислоты, немедленно затыкают пробкой с газоотводной трубкой, один конец которой опускают в пробирку с очень разбавленным подкисленным раствором  $\text{KMnO}_4$ . Наблюдается обесцвечивание раствора.

Обнаружению мешают ионы  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , при подкислении также выделяющие  $\text{SO}_2$ .

2. Раствор иода (йодная вода) обесцвечивается растворами сульфитов:

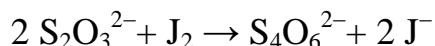


При этом раствор приобретает кислую реакцию, что является дополнительным признаком наличия  $\text{SO}_3^{2-}$ , так как  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  при восстановлении иода кислоты не образует.

*Выполнение реакции.* К 1-2 мл раствора прибавляют 2-3 мл раствора йода, после обесцвечивания раствора кислотность среды проверяю индикаторной бумагой.

### ***Обнаружение ионов $S_2O_3^{2-}$***

1. Раствор йода обесцвечивается раствором тиосульфата натрия с образованием тетраионата натрия:



Реакция раствора остается нейтральной в отличие от аналогичной реакции с сульфит-ионами.

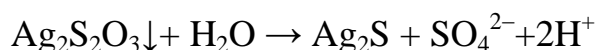
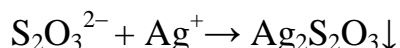
*Выполнение реакции.* К 1-2 мл раствора прибавляют 2-3 мл раствора йода, после обесцвечивания раствора кислотность среды проверяю индикаторной бумагой.

2. Минеральные кислоты выделяют из растворов тиосульфатов свободную  $H_2S_2O_3$ , которая разлагается на  $SO_2$ ,  $H_2O$  и S. Раствор мутнеет вследствие образования серы.



*Выполнение реакции.* К 1-2 мл раствора прибавляют 2-3 мл раствора соляной или серной кислоты, пробирку нагревают. Наблюдается помутнение раствора.

3. Нитрат серебра  $AgNO_3$ , добавленный в избытке, выделяет белый осадок  $Ag_2S_2O_3$ , который довольно быстро желтеет, буреет и становится черным за счет образования сульфида серебра:

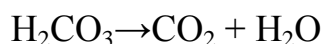
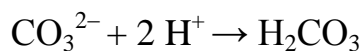


*Выполнение реакции.* К 1-2 мл раствора прибавляют избыток раствора нитрата серебра. Наблюдается постепенная смена цвета осадка.

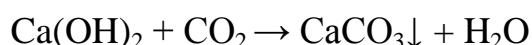


## ***Обнаружение ионов $\text{CO}_3^{2-}$***

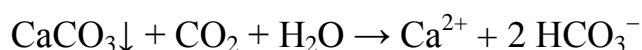
1. Разбавленные минеральные кислоты разлагают карбонаты с выделением  $\text{CO}_2$ .



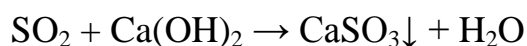
Выделение  $\text{CO}_2$  можно обнаружить по помутнению известковой или баритовой воды (насыщенные растворы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ).



Вследствие образования кислой соли (гидрокарбоната кальция) раствор через некоторое время в коротком колене может стать прозрачным.



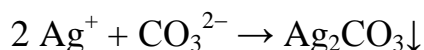
Обнаружению мешают ионы  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  мешают обнаружению  $\text{CO}_3^{2-}$  из-за выделения  $\text{SO}_2$ , который также вызывает помутнение известковой воды.



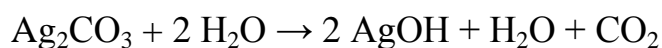
Предварительно эти ионы следует окислять до добавления кислоты растворами  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ .

*Выполнение реакции.* К 1-2 мл раствора прибавляют избыток разбавленного раствора  $\text{KMnO}_4$  до прекращения обесцвечивания раствора. Затем добавить соляную или серную кислоты, немедленно затыкают пробкой с газоотводной трубкой, один конец которой опускают в пробирку с раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

2. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  выделяет белый осадок карбоната серебра, растворимый в кислотах:



При длительном кипячении  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  гидролизуеться и осадок становится коричневым, вследствие образования  $\text{Ag}_2\text{O}$ :



### **Обнаружение ионов $PO_4^{3-}$**

1. Молибденовая жидкость (раствор молибдата аммония  $(NH_4)_2MoO_4$  в  $HNO_3$ ) образует осадок желтого цвета:



Осадок 12-молибдофосфата аммония растворяется в избытке фосфата, поэтому реагент следует добавлять в большом избытке.

*Выполнение реакции.* К 1-2 мл раствора фосфата добавляют 8—10 мл молибденовой жидкости и слегка нагревают (до 40—50 °С), выдерживают некоторое время.

Проведению этой реакции мешают восстановители ( $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ), которые необходимо удалить до прибавления молибденовой жидкости окислением их азотной кислотой при нагревании. В присутствии восстановителей происходит восстановление гетерополианионов  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$  до гетерополисина, в которой молибден находится в низшей степени окисления, при этом раствор окрашивается в синий цвет.

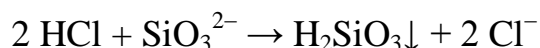
2. Магнезиальная смесь (смесь  $MgCl_2$ ,  $NH_4Cl$  и  $NH_4OH$ ) с фосфат-ионами образует белый кристаллический осадок  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , растворимый в  $HCl$  и  $CH_3COOH$ , но нерастворимый в водном аммиаке:



*Выполнение реакции.* К 2-3 мл раствора добавляют 4-5 мл раствора магнезиальной смеси и перемешивают. Образуется осадок.

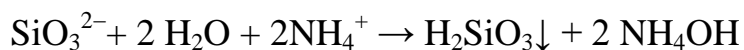
### **Обнаружение ионов $SiO_3^{2-}$**

1. Разбавленные кислоты образуют с концентрированными растворами силикатов белый студенистый осадок кремниевой кислоты:



Если осадок на воздухе не образуется, то раствор необходимо нагреть.

2. Соли аммония при действии на анион  $SiO_3^{2-}$  выделяют из растворов силикатов кремниевую кислоту:



Этой реакцией можно обнаружить силикат-ион в присутствии всех анионов.

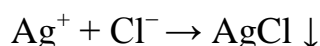
*Выполнение реакции.* К 4-5 каплям раствора прикапывают 3 капли раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и нагревают на водяной бане. При этом образуется студенистый осадок кремниевой кислоты.

## ***II аналитическая группа***

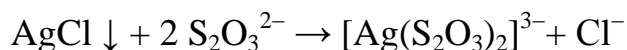
Групповым реагентом является нитрат серебра в азотнокислой среде.

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

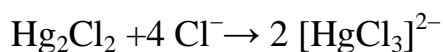
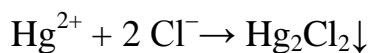
1. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  образует с ионами  $\text{Cl}^-$  белый творожистый осадок хлорида серебра. На свету осадок становится серо-фиолетовым, а затем чернеет вследствие разложения.



$\text{AgCl}$  легко растворяется при действии веществ, которые связывают  $\text{Ag}^+$  в комплекс:

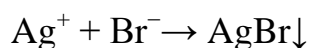


2. Нитрат ртути (I)  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  выделяет белый осадок хлорида ртути (I), растворимый в концентрированной  $\text{HCl}$ :

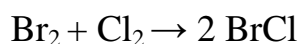
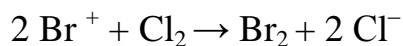


### ***Обнаружение ионов $\text{Br}^-$***

1. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  выделяет желтовато-белый осадок бромида серебра. Осадок хорошо растворяется в тиосульфате натрия, цианидом калии, плохо растворим в  $\text{NH}_4\text{OH}$  и практически не растворим в  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ :



2. Хлорная вода прибавленная к раствору бромидов, выделяет свободный бром (в нейтральной или слабокислой среде), легко извлекаемый органическими растворителями (хлороформом, сероуглеродом и др.) и окрашивающий их в желто-оранжевый цвет. При избытке хлорной воды окраска раствора исчезает вследствие образования хлористого брома.



*Выполнение реакции.* В пробирку поместить 1-2 мл раствора NaBr, несколько капель концентрированной соляной кислоты, а затем постепенно, по одной капле добавлять раствор  $\text{KMnO}_4$ . Содержимое пробирки встряхнуть.

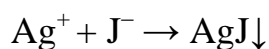
Органический слой при этом окрашивается в желто-оранжевый цвет.

### ***Обнаружение ионов $\text{J}^-$***

Иодид-ион является анионом сильной иодоводородной кислоты. Эта кислота малоустойчивая и окрашивается выделяющимся иодом в бурый цвет.

Иодиды по растворимости близки к соответствующим солям бромоводородной кислоты. Иодоводородная кислота и ее соли окисляются до  $\text{J}_2$  легче, чем бромоводородная кислота и ее соли.

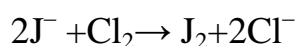
1. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  выделяет желтый творожистый осадок иодида серебра, практически нерастворимый в растворе аммиака (в отличие от иона хлора  $\text{Cl}^-$ ) и минеральных кислотах.

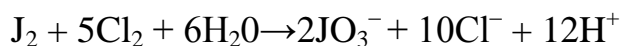


2. Соли свинца дают с иодид-ионом желтый осадок  $\text{PbJ}_2$ :



3. Хлорная вода, окисляя иодид-ион, выделяет свободный иод, который растворяется в органическом растворителе (хлороформе, сероуглероде), окрашивает его в малиновый цвет. При дальнейшем добавлении хлорной воды слой органического растворителя обесцвечивается, вследствие окисления иода до  $\text{JCl}$ :



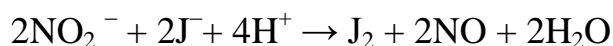
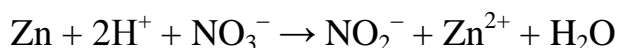


### ***III аналитическая группа***

Характерным общим свойством анионов этой группы является растворимость солей бария и серебра в воде. Группового реагента анионы III группы не имеют.

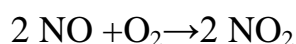
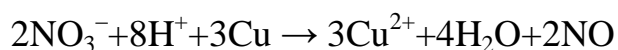
#### ***Обнаружение ионов $NO_3^-$***

1. Цинк и алюминий в слабо кислой среде (в присутствии уксусной кислоты) восстанавливает нитраты до азотистой кислоты, которую обнаруживают реакцией с иодидом калия.



*Выполнение реакции.* К 2-3 мл раствора добавляют иодид калия, уксусную кислоту и цинк. Если присутствует в растворе нитрат-ион выделяется свободный иод, который можно обнаружить по окрашиванию слоя органического растворителя (хлороформа, бензола, четыреххлористого углерода).

2. Медь и серная кислота, реагируя с нитрат-ионом, выделяет бурый газ ( $NO_2$ ).



*Выполнение реакции.* К 2-3 каплям раствора прибавляют несколько капель концентрированной серной кислоты и кусочек металлической меди. Содержимое пробирки нагревают.

3. Дифениламин  $(C_6H_4)_2NH$  (раствор в концентрированной серной кислоте) дает с нитратами синее окрашивание. Эту же реакцию дают  $NO_2^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Fe^{3+}$  и другие окислители, имеющие высокий стандартный окислительно-восстановительный потенциал.

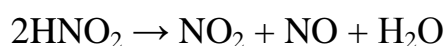
*Выполнение реакции.* 4—5 капель раствора дифениламина помещают на тщательно вымытое, сухое, часовое или предметное стекло. Туда же вносят на

кончике стеклянной палочки исследуемый раствор и перемешивают. В присутствии нитрат-иона появляется интенсивное синее окрашивание.

### ***Обнаружение ионов $\text{NO}_2^-$***

Нитрат-ион является анионом азотистой кислоты, которая очень неустойчива, существует только в холодных разбавленных водных растворах и легко разлагается, с образованием оксида азота (III) и воды. Нитриты все хорошо растворимы в воде; трудно растворим в холодной воде  $\text{AgNO}_2$  и некоторые комплексные соединения, содержащие  $\text{NO}_2^-$  во внутренней сфере.

1. Кислоты разлагают все нитриты с образованием бурого газа  $\text{NO}_2$ .



2. Сульфаниловая кислота  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  и а-нафтиламин  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$  образуют с ионами  $\text{NO}_2^-$  соединение азокрасителя красного цвета. Эта реакция является очень чувствительной на нитриты.

*Выполнение реакции.* На часовое или предметное стекло помещают 1 каплю нейтрального или слабокислого раствора нитрит-иона и прибавляют по 1 капле раствора сульфаниловой кислоты и а-нафтиламина. При наличии  $\text{NO}_2^-$ , появляется красная окраска.

## Отчет по лабораторной работе

### 1. Предварительные испытания:

тип образца –

оценка цвета раствора – *(сделать предварительный вывод о наличии ионов)*

окрашивание пламени – *(сделать предварительный вывод о наличии ионов)*

определение рН раствора –

### 2. Заполнить таблицу

Вывод: *указать определенные ионы*

Определяемый ион	Уравнение химической реакции	Выполнение реакции	Визуальные эффекты		Вывод
			стандартный раствор	исследуемый раствор	
Групповой анализ					
II аналитическая группа (Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> )	$Kt^{2+} + H_2SO_4 \rightarrow KtSO_4 \downarrow + 2H^+$	В пробирку наливают 1-2 мл анализируемого раствора, затем добавляют избыток раствора H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	выпадение белого осадка		ионы II аналитической группы присутствуют / не присутствуют
Дробный анализ					
Ba <sup>2+</sup>	$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow 2BaCrO_4 \downarrow + 2H^+$	В пробирку помещают 3 мл раствора, добавляют 3 мл раствора CH <sub>3</sub> COONa и 3 мл раствора K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .	выпадение желтого осадка		ионы Ba <sup>2+</sup> присутствуют / не присутствуют
	$Ba^{2+} + SO_4^{2-} + K^+ + MnO_4^- \rightarrow BaSO_4 \downarrow + KMnO_4$	2-3 мл раствора помещают в коническую пробирку и добавляют 2-3 мл раствора перманганата калия до образования устойчивой фиолетовой окраски. Затем приливают 8-10 капель раствора H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , несколько капель 3 % раствора H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> до обесцвечивания реакционной смеси.	розовый цвет осадка		ионы Ba <sup>2+</sup> присутствуют / не присутствуют





МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» (СГАУ)

**КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ИОНОВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Электронные методические указания к лабораторным работам

Работа выполнена по мероприятию блока 1 «Совершенствование образовательной деятельности» Программы развития СГАУ на 2009 – 2018 годы по проекту «Разработка учебно-методических материалов для дисциплин 1-4 семестров нового направления подготовки бакалавров 152200 «Наноинженерия»»

Соглашение № 1/14 от 03.06.2013 г.

САМАРА  
2013

УДК СГАУ 543 (075)

ББК 24.4

К30

Составители: **Платонов Игорь Артемьевич,  
Рощупкина Ирина Юрьевна,  
Тупикова Елена Николаевна,  
Новикова Екатерина Анатольевна**

Рецензент: Морозов В.В., д.т.н., проф., зав. кафедрой ЭиБД

***Качественный анализ смеси ионов с использованием бумажной хроматографии:*** [Электронный ресурс] : электрон. метод. указания к лаб. работам / М-во образования и науки РФ, Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С. П. Королева (нац. исслед. ун-т); сост. И. А. Платонов, И. Ю. Рощупкина, Е. Н. Тупикова, Е. А. Новикова - Электрон. текстовые и граф. дан. (412 Кбайт). - Самара, 2013. - 1 эл. опт. диск (CD-ROM).

Содержит указания по проведению лабораторных работ по анализу смесей ионов с использованием бумажной хроматографии по дисциплине «Метода анализа веществ и материалов».

Методические указания предназначены для студентов 4 факультета очного обучения направления подготовки 152200.62 «Наноинженерия», изучающих дисциплину «Метода анализа веществ и материалов» в 3 семестре.

Разработаны на кафедре химии.

© Самарский государственный  
аэрокосмический университет,  
2013

Цель работы: провести анализ смеси ионов с использованием бумажной хроматографии

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Бумажная хроматография – вид распределительной хроматографии на плоскости. Метод прост по технике выполнения, экспрессен, не требует дорогостоящего оборудования.

В этом варианте хроматографии в качестве неподвижной фазы выступает фильтровальная бумага, которая удерживает в порах молекулы воды (неподвижный растворитель), сорбируя их из воздуха. Компоненты разделяемой смеси при обработке хроматограммы на бумаге растворителем, образующим подвижную фазу, перемещаются по капиллярам бумаги с различной скоростью вследствие различия в их коэффициентах распределения между подвижной и неподвижной фазами. Таким образом происходит разделение компонентов смеси.

Различаю следующие виды хроматограмм на бумаге: восходящая (подвижная фаза движется снизу вверх), нисходящая (подвижная фаза движется сверху вниз) и круговая, или радиальная (подвижная фаза движется от центра к краям бумаги).

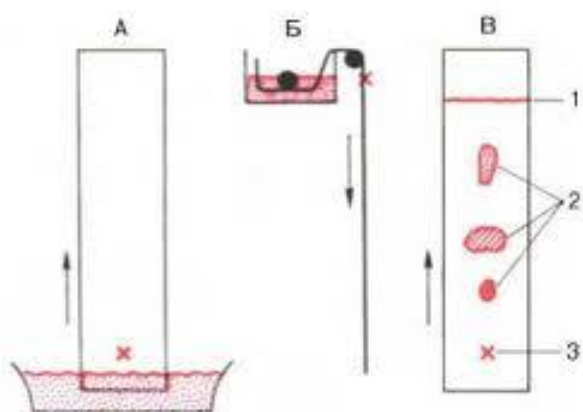


Рисунок 1 – Сравнение восходящей (А) и нисходящей (Б) бумажной хроматографии и вид получающейся хроматограммы (В):

1 – линия фронта растворителя,  
2 – зоны разделенных компонентов смеси, 3 – линия старта.

Примеры разделения компонентов с использованием бумажной хроматографии представлены на рисунке 2.

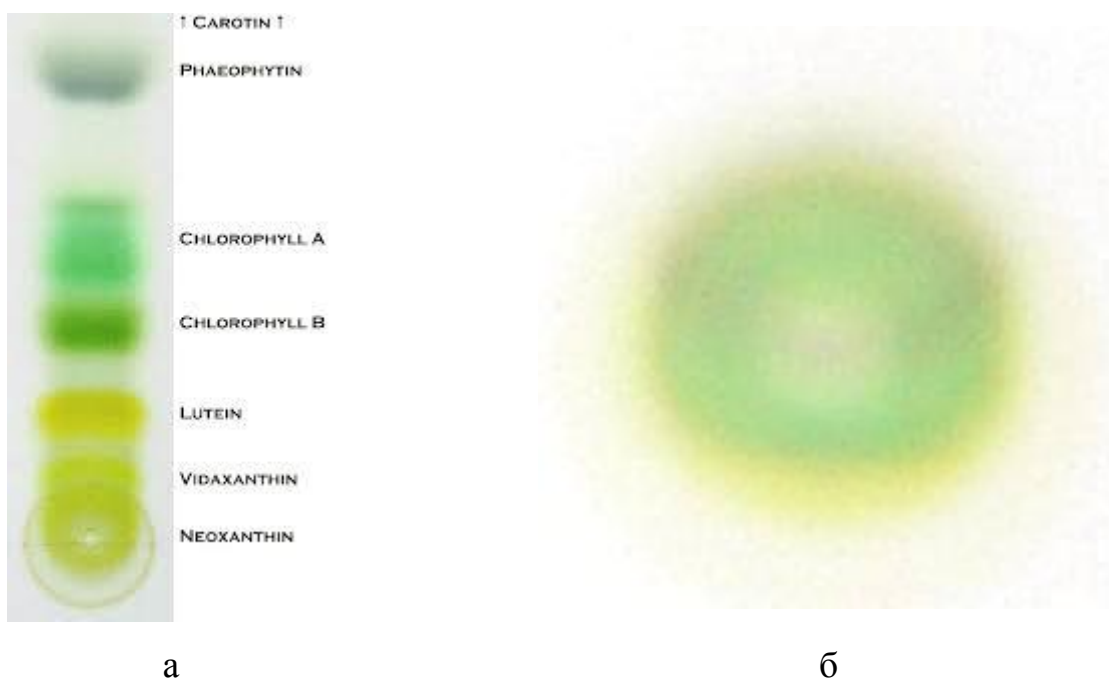


Рисунок 2 – Разделение хлорофилла методом бумажной нисходящей (а) и радиальной (б) хроматографии.

Качественный анализ. Проще всего идентификация вещества может быть сделана, если пятно определяемого вещества имеет характерную окраску. Невидимые хроматограммы проявляют соответствующими реагентами, как правило, групповыми. По характерной окраске образующихся цветных зон судят о составе анализируемой пробы. При обработке пластинки, например, парами иода четко проявляются непредельные соединения; при опрыскивании пластинки тиоцианатом кобальта амины образуют голубые пятна на розово-белом фоне. В физических методах проявления используется способность некоторых веществ флуоресцировать под действием УФ-излучения.

Наиболее общий подход к качественному анализу основан на значениях коэффициента  $R_f$  (относительной скорости перемещения компонентов), определяемого по уравнению:

$$R_f = \frac{l_i}{L}$$

где  $l_i$  – величина смещения зоны  $i$ -ого компонента (расстояние от линии старта до центра пятна, рисунок 2),

$L$  – величина смещения фронта растворителя (расстояние от линии старта до линии фронта растворителя, рисунок 2).

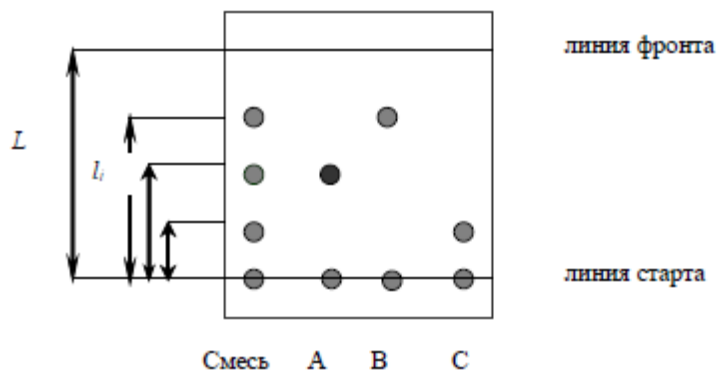


Рисунок 2 – Схема разделения методом восходящей бумажной хроматографии

При соблюдении стандартных условий получают воспроизводимые значения  $R_f$ , которые можно использовать в аналитических целях при сравнении с табличными, если они получены в тех же условиях опыта. Самым надежным способом является метод свидетелей (стандартных веществ). Стандартное вещество в том же растворителе наносится на стартовую линию рядом с анализируемой пробой и, таким образом, хроматографируется в тех же условиях.

Количественный анализ. Количественные определения в бумажной хроматографии выполняются по площади пятна на хроматограмме и интенсивности его окраски или после вымывания подходящим физико-химическим методом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1. Подготовка хроматографической камеры.

Разделение с использованием бумажной хроматографии проводят в закрытых камерах (рисунок 3), т.к. необходимо избегать испарения растворителя с полос бумаги. Заранее в камеру вносят подвижную фазу (смесь соляной кислоты и ацетона). Камеру закрывают и оставляют для насыщения атмосферы парами растворителя.



Рисунок 3 – Хроматографическая камера

### 2. Нанесение образца на хроматографическую бумагу

Готовят полоски хроматографической бумаги, соответствующие размерам камеры. На расстоянии 2 см от края бумажной полоски карандашом проводят стартовую линию. На каждую полоску из капилляра на стартовую линию на одинаковом расстоянии от краев и друг друга наносят каплю стандартного раствора, содержащего какой-либо из определяемых ионов, и каплю анализируемого раствора, содержащего смесь ионов. При этом не следует капать, а необходимо лишь прижать капилляр к бумаге, т.е. наносить так, чтобы капля не расплывалась. Диаметр пятна обычно составляет 2-3 мм. Пятно обводят и высушивают над песчаной баней.

### 3. Получение хроматограммы

Полоску хроматографической бумаги с нанесенными каплями стандартного и анализируемого раствора опускают в хроматографическую камеру так, чтобы ее конец был погружен в подвижную фазу не более чем на 0,5 см. Пятно не должно погружаться в растворитель и бумажная полоска не

должна касаться стенок камеры. Время хроматографирования обычно составляет около 1,5 часа. процесс прекращается того как растворитель отойдет от линии старта не менее 10 см. После этого бумажную полоску вынимают, отмечают положение фронта растворителя и тщательно высушивают над песчаной баней. Измеряют расстояние между стартовой линией и фронтом растворителя .

#### 4. Обнаружение ионов.

Поскольку большинство катионов образую невидимые зоны, для их обнаружения хроматограмму обрабатывают органическими и неорганическим реагентами – проявителями. Используемые проявители для каждого иона представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Реагенты для обнаружения катионов на хроматограмме

Катион	Реагент	Цвет пятна
Ni <sup>2+</sup>	0,1% спиртовой раствор рубеановодородной кислоты, пары аммиака	сине фиолетовый
Co <sup>2+</sup>		ярко-желтый
Mn <sup>2+</sup>		бурый
Fe <sup>3+</sup>		кирпично-желтый
Cu <sup>2+</sup>		серо-зеленый
Fe <sup>3+</sup>	гексацианоферрат (II) калия	синий
Cu <sup>2+</sup>		розовый
Al <sup>3+</sup>	ализарин, пары аммиака	красный
Cd <sup>2+</sup>	сульфид натрия или сероводородная кислота	желтый
Pb <sup>2+</sup>	иодид калия	желтый
Zn <sup>2+</sup>	дитизон в четыреххлористом углероде	красный
Cr <sup>3+</sup>	2М раствор NaOH, 3% раствор перекиси водорода, бензидин	синий
Bi <sup>3+</sup>	смесь 8-оксихинолина и иодида калия	оранжевый

Высушенную хроматографическую бумагу обрабатывают соответствующим проявителем. Обнаруженное пятно обводят карандашом.



Определяют высоту подъема зоны каждого иона. По полученным данным определяю величину  $R_f$  для каждого катиона в стандартном и анализируемом растворе. Результаты заносят в таблицу 2.

Таблица 2 – Результаты хроматографирования стандартного и анализируемого растворов

Определяемый ион	Используемый проявитель	Визуальный эффект		Рассчитанное значение $R_f$		Вывод
		стандартный раствор	анализируемый раствор	стандартный раствор	анализируемый раствор	

На основании цвета пятна и рассчитанного значения  $R_f$  делают вывод о присутствии иона в анализируемой смеси.

Полученные хроматограммы после тщательной сушки вклеивают в тетрадь.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» (СГАУ)

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ МЕТОДОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ**

*Электронные методические указания  
к лабораторной работе*

Работа выполнена по мероприятию блока 1 «Совершенствование образовательной деятельности» Программы развития СГАУ на 2009 – 2018 годы по проекту «Разработка учебно-методических материалов для дисциплин 1-4 семестров нового направления подготовки бакалавров 152200 «Наноинженерия»  
Соглашение № 1/14 от 03.06.2013 г.

Самара 2013

УДК 543.5(075)

ББК 24.4

О62

Составители: **Платонов Игорь Артемьевич,  
Рощупкина Ирина Юрьевна,  
Тупикова Елена Николаевна,  
Новикова Екатерина Анатольевна**

Рецензент: Морозов В.В., д.т.н., проф., зав. каф. экологии и БЖД

**Определение pH растворов методом кислотно-основного титрования:**  
[Электронный ресурс]: электрон. метод. указания к лаб. работе/ М-во образования и науки РФ, Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С.П. Королева (нац. исслед. ун-т); сост. И.Ю. Рощупкина, Е.Н. Тупикова, И.А. Платонов, Е.А. Новикова. - Электрон. текстовые и граф. дан. (572 КБ). - Самара, 2013. - 1 эл. опт. диск (CD-ROM).

Методические указания являются руководством к лабораторной работе по дисциплине «Методы анализа веществ и материалов». Включают описание одного из видов объемного метода анализа – кислотно-основного титрования и применения его для определения водородного показателя (рН) водных растворов, указания по проведению эксперимента и по обработке экспериментальных данных, задачи для самостоятельного решения.

Предназначены для студентов 4 факультета направления подготовки бакалавров 152200.62 «Наноинженерия», изучающих дисциплину «Методы анализа веществ и материалов» в 3 семестре.

Разработаны на кафедре химии.

© Самарский государственный  
аэрокосмический университет, 2013

**Цель работы:** знакомство с методом кислотно-основного титрования, определение концентрации раствора кислоты или основания методом кислотно-основного титрования, вычисление рН по результатам титрования и сопоставление с результатами потенциометрического определения рН.

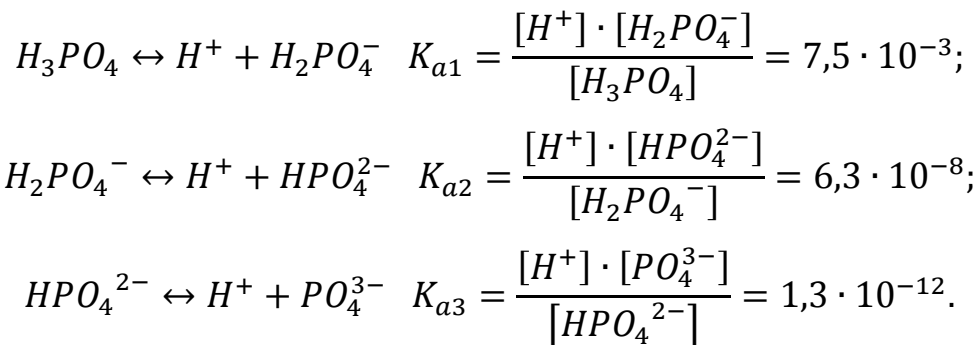
## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Согласно теории электролитической диссоциации Аррениуса, кислотами называют вещества, в растворах которых образуются ионы водорода  $H^+$ , а основаниями – вещества, в растворах которых образуются гидроксид-ионы  $OH^-$ .

Примеры уравнений диссоциации кислот и оснований:

- хлороводородная кислота  $HCl = H^+ + Cl^-$ ;
- серная кислота  $H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{2-}$ ;
- гидроксид натрия  $NaOH = Na^+ + OH^-$ ;
- гидроксид бария  $Ba(OH)_2 = Ba^{2+} + 2OH^-$ .

В растворах слабых кислот и оснований равновесие процесса диссоциации характеризуется константой равновесия, которая называется константой диссоциации или константой ионизации кислоты  $K_a$  или основания  $K_b$ . Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют по ступеням, каждая из которых характеризуется своей константой ионизации. Так, диссоциация фосфорной кислоты протекает в три ступени:



Константа ионизации и степень диссоциации слабого электролита  $\alpha$  связаны соотношением, которое получило название *закон разбавления (или разведения) Оствальда*:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}, \text{ где } C - \text{концентрация электролита, моль/л} \quad (1).$$

Если степень диссоциации значительно меньше единицы, то в приближенных вычислениях можно принять, что  $1-\alpha \approx 1$ . Тогда выражение закона разбавления упрощается:

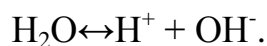
$$K = \alpha^2 C \quad (2) \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{K/C} \quad (3).$$

Концентрацию ионов  $H^+$  или  $OH^-$  в растворе кислоты или основания можно выразить через концентрацию электролита  $C$ :

$$[\text{ион}] = \alpha \cdot n \cdot C = n \cdot \sqrt{K \cdot C}, \text{ где} \quad (4)$$

$n$  – число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита.

Вода, будучи очень слабым электролитом, является амфолитом, в растворе которого образуются и ионы водорода  $H^+$ , и гидроксид-ионы  $OH^-$ :



Этому процессу соответствует константа диссоциации (при  $25^\circ C$ ):

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Поскольку степень диссоциации воды очень мала, то равновесную концентрацию молекул воды  $[H_2O]$  с достаточной степенью точности можно принять равной общей концентрации воды  $1000/18=55,55$  моль/л. В разбавленных водных растворах (менее 1 моль/л) концентрация воды меняется мало и её можно принять величиной постоянной. Тогда выражение для константы диссоциации воды преобразуется следующим образом:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K \cdot [H_2O] = K_{H_2O} = 10^{-14} \quad (5).$$

Константа  $K_{H_2O}$ , равная произведению концентраций ионов водорода  $H^+$  и гидроксид-ионов  $OH^-$ , представляет собой постоянную при данной температуре величину и называется *ионным произведением воды*.

Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны, называются *нейтральными* растворами. Так, при 25°C в нейтральном растворе  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  моль/л. В *кислых* растворах  $[H^+] > [OH^-]$ , в *щелочных* растворах  $[H^+] < [OH^-]$ .

Вместо концентраций ионов  $[H^+]$  и  $[OH^-]$  удобнее пользоваться их десятичными логарифмами, взятыми с обратным знаком; эти величины обозначаются символами  $pH$  и  $pOH$  и называются соответственно *водородным* и *гидроксильным* показателем:

$$pH = -\lg[H^+] \quad (6); \quad pOH = -\lg[OH^-] \quad (7).$$

При 25°C  $pH + pOH = 14$ . Значение pH при этой температуре в различных средах показано на рис. 1:

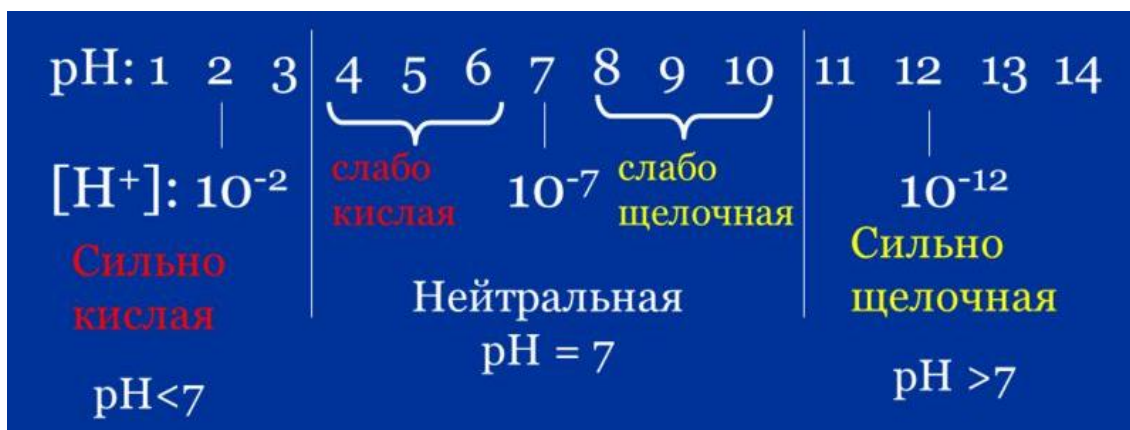


Рис. 1. Шкала pH при 25°C.

Для количественного определения водородного показателя необходимо знать концентрацию ионов водорода, либо гидроксид-ионов, в водном растворе. Её можно вычислить через концентрацию электролита  $C$  по уравнению (4). Если электролит сильный, степень диссоциации  $\alpha = 1$  и не зависит от концентрации электролита, то

$$[H^+] = C_n(\text{кислоты}), \quad [OH^-] = C_n(\text{основания}), \quad \text{где}$$

$C_n$  – молярная концентрация эквивалента кислоты или основания.

Молярную концентрацию эквивалента кислоты или основания в водном растворе можно определить объемным методом. Объемный метод

определения концентрации растворов (*титрование*) заключается в постепенном прибавлении растворов известной концентрации (его называют рабочим) к точно отмеренному количеству анализируемого раствора до достижения эквивалентности между веществами в растворах.

Химические реакции, используемые в методе титрования, должны протекать быстро и практически до конца. Конец титрования (точка эквивалентности) определяется по внешнему эффекту.

Метод кислотно-основного титрования основан на реакции нейтрализации:



По закону эквивалентов для реагирующих веществ, находящихся в растворе:

$$C_n(\text{кислоты}) \cdot V(\text{кислоты}) = C_n(\text{основания}) \cdot V(\text{основания}) \quad (8)$$

Если анализируемый раствор – кислота, в качестве рабочего раствора используется раствор основания известной концентрации, и наоборот.

Конец титрования определяется по изменению окраски индикатора, которая зависит от концентрации ионов  $H^+$  в растворе.

*Индикаторы* представляют собой слабые кислоты или основания, недиссоциированная форма которых имеет иную окраску, чем диссоциированная. Наиболее часто используемые кислотно-основные индикаторы – метиловый оранжевый и фенолфталеин. Например, метиловый оранжевый, представляющий собой слабую кислоту, диссоциирует по схеме:



где  $HIn$  – недиссоциированная молекула кислоты, окрашенная в розовый цвет, а  $In^-$  – анион кислоты, окрашенный в желтый цвет. С увеличением концентрации ионов  $H^+$  равновесие смещается в сторону недиссоциированных молекул, и раствор окрашивается в розовый цвет (среда кислая). С уменьшением концентрации ионов  $H^+$ , например при взаимодействии их с ионами  $OH^-$ , равновесие сдвигается в сторону образования иона  $In^-$ , раствор окрашивается в желтый цвет (среда щелочная).

Константа равновесия этого процесса  $K_{In} = [H^+] \cdot [In^-] / [HIn]$  называется константой индикатора. Изменение цвета индикатора отмечается в области  $pH = pK_{In} \pm 1$ , который называется интервалом перехода индикатора. Для метилового оранжевого он равен 3,1-4,4, для фенолфталеина – 8,2-9,8, и не совпадает с точкой эквивалентности, в которой  $pH=7$ . Вызванная этим обстоятельством ошибка анализа называется индикаторной ошибкой.

Водородный показатель растворов может быть измерен также с помощью прибора *pH-метра*, в основу работы которого положен потенциометрический метод измерения pH. Для измерения pH используется система, состоящая из измерительного (стеклянного) и вспомогательного (хлорсеребряного) электродов. В приборе, используемом в данной работе, оба электрода совмещены в комбинированном электроде. Электродная система при погружении в контролируемый раствор развивает ЭДС, значение которой зависит от концентрации ионов в растворе. ЭДС электродной системы преобразуется в цифровую форму и считывается с индикатора pH-метра.

#### ***Химическая посуда, используемая в работе.***

В объемном анализе используется *мерная посуда*, позволяющая точно установить объёмы растворов.

*Пипетки* – это стеклянные трубки с расширением в середине и несколько суженные на нижнем конце. На каждой пипетке указана её ёмкость и температура, при которой эта ёмкость измерялась. В верхней узкой части имеется кольцевая метка, которая указывает границу обозначенной на пипетке ёмкости. Пипетки употребляются в тех случаях, когда нужно некоторый точный объём раствора перенести из одного сосуда в другой.

*Бюретки* представляют собой стеклянные трубки с зауженным концом, к которому при помощи резиновой трубки присоединяют стеклянную трубочку суженую на конце. В качестве затвора в резиновую трубку вставляют плотно входящий стеклянный шарик. Если слегка оттянуть резиновую трубку в том месте, где помещается шарик, то образуется зазор, через который жидкость вытекает из бюретки. Бюретки служат для титрования и точного отмеривания растворов.

При заполнении бюретки раствором необходимо следить за тем, чтобы ниже шарика-затвора не осталось пузырьков воздуха. Бюретка градуирована, причем нулевое деление находится вверху бюретки. Перед началом титрования нужно установить уровень жидкости на нулевом делении бюретки.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Ход работы*

1. Получите у преподавателя растворы основания и кислоты, рН которых требуется определить.
2. Отберите пипеткой точный объём полученного раствора основания и перенесите его в коническую колбу.
3. Добавьте в колбу 1-2 капли индикатора метилового оранжевого.
4. Заполните бюретку 0,1 нормальным раствором соляной кислоты. Проследите, чтобы стеклянная насадка бюретки была заполнена рабочим раствором.
5. Выполните грубое титрование. Для этого добавляйте из бюретки к раствору в колбе по 1 мл рабочего раствора. После добавления каждого миллилитра раствор в колбе тщательно перемешайте, не вынимая колбу из-под бюретки. Рабочий раствор добавляйте до тех пор, пока от добавления очередного 1 мл раствора окраска титруемого раствора не изменится из жёлтой в розовую. Запишите объём раствора, пошедшего на грубое титрование в таблицу.
6. Выполните точное титрование. Для этого в чистую колбу снова отберите пипеткой исследуемый раствор, добавьте индикатор и из бюретки рабочий раствор на 1 мл меньше, чем пошло на грубое титрование. Раствор тщательно перемешайте. Затем при непрерывном перемешивании добавляйте рабочий раствор из бюретки по капле до тех пор, пока от прибавления одной капли кислоты окраска титруемого раствора не изменится из жёлтой в жёлто-розовую. Эта окраска соответствует точки конца титрования (точка эквивалентности). Запишите в таблицу объём раствора, пошедшего на точное титрование, с точностью до 0,1 мл.
7. Повторите точное титрование ещё раз. Для расчёта возьмите среднее значение из результатов двух точных титрований. Данные двух точных

титрований должны отличаться не более, чем на 0,1 мл. Если разница в титровании больше, то повторите точное титрование ещё раз.

Таблица

Титрование	Объём исследуемого раствора, мл	Объём рабочего раствора, мл	Вычисленное значение рН	Измеренное значение рН
Грубое				
Точное				
Точное				
Среднее				

8. Измерьте рН-метром водородный показатель исследуемого раствора. Запишите полученное значение в таблицу.
9. Повторите п.п.2-8 с раствором кислоты. В качестве индикатора используйте фенолфталеин, который в точке эквивалентности должен окраситься в бледно-розовый цвет. Рабочий раствор – 0,1 нормальный раствор гидроксида натрия.

### ***Обработка результатов***

1. По результатам титрования, используя формулы (8), (5) и (6), вычислите значения рН проанализированных растворов.
2. Сравните вычисленные и измеренные с помощью рН-метра значения водородного показателя. При наличии расхождений в значениях рН, полученных разными методами, оцените их и дайте объяснение.

## ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Для нейтрализации 20 мл 0,1 нормального раствора кислоты потребовалось 8 мл раствора гидроксида натрия. Сколько граммов NaOH содержит 1 л этого раствора?
2. Имеется раствор, в 1 л которого содержится 18,9 г  $\text{HNO}_3$ , и раствор, содержащий в 1 л 3,2 г NaOH. В каком объёмном отношении нужно смешать эти растворы для получения раствора, имеющего нейтральную реакцию?
3. Определить pH раствора, в 1 л которого содержится 0,01 г гидроксида бария. Диссоциацию щелочи считать полной.
4. Вычислить концентрацию азотной кислоты в растворе с  $\text{pH}=1,8$ . Диссоциацию кислоты считать полной.
5. Степень диссоциации слабой одноосновной кислоты в 0,2 молярном растворе равна 0,03. Вычислить значения  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$  и pH для этого раствора.
6. Вычислить pH следующих растворов слабых электролитов: а) 0,02 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; б) 0,1 М HCN; в) 0,05 М HCOOH; г) 0,01 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .
7. Чему равна концентрация уксусной кислоты в растворе с  $\text{pH} 5,2$ ?

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» (СГАУ)

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В  
ВОДЕ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО  
ТИТРОВАНИЯ**

Электронные методические указания к лабораторным работам

Работа выполнена по мероприятию блока 1 «Совершенствование образовательной деятельности» Программы развития СГАУ на 2009 – 2018 годы по проекту «Разработка учебно-методических материалов для дисциплин 1-4 семестров нового направления подготовки бакалавров 152200 «Наноинженерия»»

Соглашение № 1/14 от 03.06.2013 г.

САМАРА  
2013

УДК СГАУ 543 (075)

ББК 24.4

О62

Составители: **Платонов Игорь Артемьевич,  
Рощупкина Ирина Юрьевна,  
Тупикова Елена Николаевна,  
Новикова Екатерина Анатольевна**

Рецензент: Морозов В.В., д.т.н., проф., зав. кафедрой ЭиБД

**Определение содержания органических примесей в воде методом окислительно-восстановительного титрования:** [Электронный ресурс] : электрон. метод. указания к лаб. работам / М-во образования и науки РФ, Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С. П. Королева (нац. исслед. ун-т); сост. И. А. Платонов, И. Ю. Рощупкина, Е. Н. Тупикова, Е. А. Новикова - Электрон. текстовые и граф. дан. (414 Кбайт). - Самара, 2013. - 1 эл. опт. диск (CD-ROM).

Содержит указания по проведению лабораторных работ по анализу воды методом окислительно-восстановительного титрования по дисциплине «Метода анализа веществ и материалов».

Методические указания предназначены для студентов 4 факультета очного обучения направления подготовки 152200.62 «Наноинженерия», изучающих дисциплину «Метода анализа веществ и материалов» в 3 семестре.

Разработаны на кафедре химии.

© Самарский государственный  
аэрокосмический университет,  
2013

Цель работы: определить содержание органических примесей в воде методом окислительно-восстановительного титрования

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Титриметрический метод анализа основан на измерении объема реагента точно известной концентрации, затраченного на реакцию взаимодействия с определяемым веществом.

По характеру химической реакции, лежащей в основе определения вещества, методы титриметрического анализа подразделяют на следующие группы:

- 1 – метод нейтрализации или кислотно-основное титрование;
- 2 – окислительно-восстановительное титрование;
- 3 – осадительное титрование;
- 4 – комплексонометрическое титрование.

Титрование – это постепенное прибавление титрованного раствора реагента (титранта) к анализируемому раствору для определения точки эквивалентности.

Титрантом называют растворы с точно известной концентрацией.

Точка эквивалентности – момент титрования, когда достигнуто эквивалентное соотношение реагирующих веществ. При этом выполняется соотношение (закон эквивалентов):

$$V_{\text{ЭКВ}_1} = V_{\text{ЭКВ}_2}$$

Точку эквивалентности определяют по изменению окраски индикатора (химического индикатора) или с помощью инструментальных индикаторов, приборов фиксирующих изменение какого-то свойства среды в процессе титрования. Достигнув точки эквивалентности, титрование заканчивают и отмечают объем раствора, пошедший на данную реакцию.

Индикаторы – это вещества, которые изменяют свое строение и физические свойства при изменении среды. В области точки эквивалентности

индикатор изменяет свой цвет, образует осадок или вызывает какой-то другой наблюдаемый эффект.

В окислительно-восстановительном титровании используют реакции, протекающие с изменением степени окисления реагирующих веществ – окислительно-восстановительные реакции. Окислением называют процесс отдачи электронов, восстановлением – процесс присоединения электронов. При этом донор электронов является восстановителем, акцептор электронов – окислитель.

Окислительно-восстановительное титрование основано на реакциях окисления-восстановления. Если титрант – окислитель, то титрование называют окислительным. Если титрант – восстановитель, то титрование восстановительное.

По типу применяемого титранта методы окислительно-восстановительного титрования делятся на следующие виды:

- Перманганатометрическое – титрант раствор  $\text{KMnO}_4$ ;
- Иодометрическое титрование – титранты растворы  $\text{I}_2$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;
- Броматометрическое – титрант раствор  $\text{KBrO}_3$ ;
- Бромометрическое – титрант раствор  $\text{Br}_2$  (  $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$  )
- Хроматометрическое – титрант раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и т.д.

Редокс-титрование может быть выполнено различными способами:

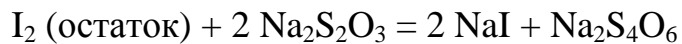
1 - прямое титрование: к раствору определяемого вещества добавляют небольшими порциями титрант (стандартный раствор). Определяемое вещество непосредственно реагирует с титрантом. Прямым титрованием можно определить ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , титрант раствор  $\text{KMnO}_4$



$$v_{\text{экв}}(\text{FeSO}_4) = v_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4)$$

2 - обратное титрование: к анализируемому раствору добавляют избыток первого стандартного раствора (титранта 1), непрореагировавший титрант 1 оттитровывают вторым стандартным раствором (титрантом 2).

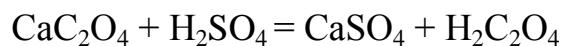
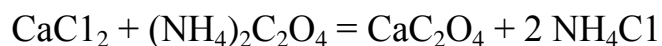
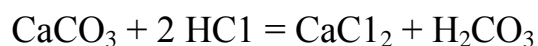
Например, при определении сульфидов добавляют избыток раствора  $I_2$  (титрант 1), избыток которого затем оттитровывают раствором  $Na_2S_2O_3$  (титрант 2).



$$v_{\text{экв}} (Na_2S) = v_{\text{экв}} (I_2) - v_{\text{экв}} (Na_2S_2O_3)$$

3 - заместительное титрование: к определяемому веществу добавляют какой-либо реагент, при взаимодействии с которым количественно выделяется продукт реакции. Продукт реакции титруют подходящим титрантом.

Например, определение карбоната кальция:



$$v_{\text{экв}} (CaCO_3) = v_{\text{экв}} (KMnO_4)$$

Для определения точки эквивалентности используют различные индикаторы:

1) Специфические индикаторы изменяют свой цвет при появлении избытка титранта или исчезновении определяемого вещества.

Например, крахмал – индикатор на присутствие свободного йода крахмал, при комнатной температуре синее. Иногда в качестве индикатора используют тиоцианат аммония – при титровании солей железа (III). В точке эквивалентности титруемый раствор из красного становится бесцветным.

При титровании раствором перманганата калия сам титрант играет роль индикатора. При малейшем избытке  $KMnO_4$  раствор окрашивается в розовый цвет.

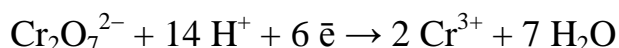
1) Окислительно-восстановительные индикаторы (редокс-индикаторы), изменяют цвет при изменении окислительно-восстановительного потенциала системы.



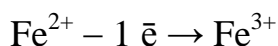
Редокс-индикаторы существуют в двух формах окисленной и восстановленной, причем цвет одной формы отличается от другой. Переход индикатора из одной формы в другую и изменение его окраски происходит при определенном потенциале системы (потенциале перехода).

Примером окислительно-восстановительного титрования является методика *химического потребления кислорода (ХПК)* - показателя, характеризующего суммарное содержание в воде органических веществ по количеству израсходованного на окисление химически связанного кислорода. Являясь интегральным (суммарным) показателем, ХПК в настоящее время считается одним из наиболее информативных показателей антропогенного загрязнения вод. Этот показатель, в том или ином варианте, используется повсеместно при контроле качества природных вод, исследовании сточных вод и др. Результаты определения окисляемости выражаются в миллиграммах потребленного кислорода на 1 л воды (мгО/л). ХПК характеризует общее количество содержащихся в воде восстановителей (органических и неорганических), реагирующих с сильными окислителями. В качестве таких окислителей обычно используют бихромат- и перманганат-анионы, и соответственно называются основные методы определения ХПК – бихроматный и перманганатный. Наиболее полное окисление достигается бихроматом калия, в условиях этого метода большинство органических соединений окисляется на 95% и более. Избыток бихромата оттитровывается раствором соли Мора. Реакцию проводят в жестких условиях – в 50%-ной (18-нормальной, разбавление 1:1) серной кислоте при кипячении.

Бихромат при этом восстанавливается согласно уравнению:



Соль Мора ( $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) восстанавливается согласно уравнению:



В качестве индикатора выступает N-фенилантрахиловый комплекс, образующая с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  комплекс сине-зеленого цвета.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1. Приготовление стандартных растворов

1.1 Приготовление раствора бихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  с концентрацией 0,25 моль/л.

6,129 г бихромата калия, предварительно высушенного в течение 2 ч при 105 °С, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой темной склянке.

### 1. 2. Приготовление раствора соли Мора.

49,0 г соли Мора переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, растворяют в дистиллированной воде, осторожно добавляют 10 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты и после охлаждения доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Ориентировочное значение концентрации соли Мора составляет 0,25 моль/дм<sup>3</sup>. Хранят в плотно закрытой посуде не более 6 мес.

Для определения точной концентрации раствора соли Мора мерной пипеткой отбирают 10 см<sup>3</sup> раствора бихромата калия с концентрацией 0,25 моль/дм<sup>3</sup>, переносят в коническую колбу, добавляют 180 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 20 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, после охлаждения 3 - 4 капли индикатора и титруют раствором соли Мора с ориентировочной концентрацией 0,25 моль/дм<sup>3</sup> до перехода окраски из красно-фиолетовой в синевато-зеленую. Титрование повторяют и при отсутствии расхождения в объемах титранта более 0,05 см<sup>3</sup> за результат принимают среднее значение. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более чем на 0,05 см<sup>3</sup>.

Точное значение концентрации соли Мора  $C_M$  (моль/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по уравнению:

$$C_M = \frac{C_D \cdot V_D}{V_M} \quad (1)$$

где  $C_D$  – концентрация бихромата калия, моль/дм<sup>3</sup>

$V_D$  – объем бихромата калия, взятый на титрование, см<sup>3</sup>;

$V_M$  – объем соли Мора, пошедшей на титрование, см<sup>3</sup>.

### 1. 3. Приготовление раствора N-фенилантраниловой кислоты

Для приготовления раствора N-фенилантраниловой кислоты 0,25 г реактива растворяют в 12 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия (для ускорения растворения можно слегка подогреть) и разбавляют дистиллированной водой до 250 см<sup>3</sup>.

Для приготовления раствора гидроксида натрия 0,4 г NaOH растворяют в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

## 2. Проведение процесса окисления органических примесей

2.1 В круглодонную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> вносят пипеткой по 1-10 см<sup>3</sup> анализируемой пробы, доводят объем пробы до 10 см<sup>3</sup> дистиллированной водой.

2.2 Мерной пипеткой приливают точно 25 см<sup>3</sup> бихромата калия с молярной концентрацией  $C = 0,25$  моль/дм<sup>3</sup>, 10 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты и 30 см<sup>3</sup> серной кислоты.

2.3 В колбу помещают несколько стеклянных шариков, соединяют ее с обратным холодильником, нагревают до кипения и кипятят в течение 15 минут, следя за тем, чтобы кипение было слабым и равномерным.

2.4 Колбу охлаждают до температуры окружающего воздуха, опаласкивают стенки холодильника 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, отсоединяли холодильник.

2.5 Параллельно проводят 3 эксперимента для определения погрешности анализа.

2.6 Параллельно проводят холостой опыт с 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, проводя их через все операции, указанные выше.

### 3. Титрование избытка бихромата калия

3.1 В круглодонную колбу добавляют 5-7 капель N-фенилантраниловой кислоты, при этом окраска раствора становится коричнево-фиолетовой

3.2 Титрование осуществляется раствором соли Мора с молярной концентрацией  $C = 0,25$  моль/дм<sup>3</sup>. Точку эквивалентности определяют по переходу окраски раствора из коричнево-фиолетовой в изумрудно-зеленую.

3.3 Бихроматную окисляемость (ХПК, мгО/дм<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:

$$C_i = \frac{(V_{M_1} - V_{M_2}) \cdot C_M \cdot 8 \cdot 1000}{V_{пр}} \quad (2)$$

где  $V_{M_1}$  и  $V_{M_2}$  – объемы раствора соли Мора, израсходованные на титрование холостого опыта и пробы соответственно, см<sup>3</sup>;

8 – молярная масса эквивалента кислорода г/моль;

$V_{пр}$  – объем пробы, см<sup>3</sup>.

### 4. Расчет погрешности анализа

По результатам 3 параллельных определений рассчитываю среднее значение ХПК по формуле:

$$\bar{C} = \frac{\sum_1^n c_i}{n} \quad (3)$$

где  $C_i$  – единичное измерение ХПК, рассчитанное по уравнению (2), мгО/л,

$n$  – количество измерений.

Относительное среднее квадратическое отклонение среднего арифметического результата измерения концентрации ( $S_{R_i}$ ) рассчитывается по формуле:

$$S_R = \frac{1}{\bar{C}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_1^n (\bar{C} - C_i)^2}{n \cdot (n - 1)}} \quad (4)$$

где  $C_i$  – единичное измерение ХПК, рассчитанное по уравнению (2), мгО/л;  $\bar{C}$  – среднее значение ХПК, рассчитанное по уравнению (3);  $n = 3$  – количество измерений.

Границы доверительного интервала измерения рассчитывают по уравнению:

$$\Delta = \pm S_R \cdot t(P, f) \quad (5)$$

где  $t(P, f) = 4,30$  – критерий Стьюдента при  $P = 0,95$  и  $f = n - 1 = 2$

Результат анализа представляется в виде

$$\bar{C} \pm \Delta$$

где  $\bar{C}$  – среднее значение ХПК, рассчитанное по уравнению (5),  $\Delta$  – погрешность определения, рассчитанная по уравнению (9).

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. На титрование 20,00 мл раствора  $\text{FeSO}_4$  в сернокислой среде израсходовали 22,50 мл 0,1000 н  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $f_{\text{экв.}} = 1/6$ ). Сколько воды нужно добавить к 200,0 мл раствора сульфата железа, чтобы сделать раствор точно 0,0500 н ( $f_{\text{экв.}}=1$ )? Ответ: 250,0 мл.
2. Какую массу руды, содержащей 60%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , взяли для анализа, если после соответствующей обработки на титрование полученной соли железа (II) израсходовать 20,00 мл 0,1 н раствора  $\text{KMnO}_4$  ( $f_{\text{экв.}} = 1/5$ ). Ответ: 0,27 г.
3. К подкисленному раствору  $\text{H}_2\text{O}_2$  прибавили избыточное количество  $\text{KI}$  и несколько капель раствора соли молибдена в качестве катализатора. Выделившийся  $\text{I}_2$  оттитровали 22,40 мл 0,1010 н  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $f_{\text{экв.}}=1$ ). Какая масса  $\text{H}_2\text{O}_2$  содержалась в растворе? Ответ: 0,03848 г.
4. Навеску руды, содержащей  $\text{MnO}_2$ , массой 0,1000 г обработали концентрированной  $\text{HCl}$ . Образовавшийся хлор отогнали и поглотили раствором  $\text{KI}$ . Выделившийся йод оттитровали 21,25 мл 0,05200 н  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $f_{\text{экв.}}=1$ ). Вычислить массовую долю (в %)  $\text{MnO}_2$  в руде. Ответ: 48,03 %.
5. К 2,50 мл раствора  $\text{KClO}_3$  прибавили 20,00 мл раствора  $\text{FeSO}_4$  с молярной концентрацией 0,1500 моль/л. На титрование избытка сульфата железа(II) в кислой среде пошло 5,00 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1089 моль/л. Рассчитайте массовую долю (%) хлората калия в растворе. Плотность раствора равна 1,02 г/см<sup>3</sup>. Ответ: 1,97 %.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» (СГАУ)

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ МЕТОДОМ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО ТИРОВАНИЯ**

*Электронные методические указания  
к лабораторным работам*

Работа выполнена по мероприятию блока 1 «Совершенствование образовательной деятельности» Программы развития СГАУ на 2009 – 2018 годы по проекту «Разработка учебно-методических материалов для дисциплин 1-4 семестров нового направления подготовки бакалавров 152200 «Наноинженерия»»

Соглашение № 1/14 от 03.06. 2013 г.

САМАРА  
2013

УДК СГАУ 543 (075)  
ББК 24.4  
О62

Составители: **Платонов Игорь Артемьевич,  
Рощупкина Ирина Юрьевна,  
Тупикова Елена Николаевна,  
Новикова Екатерина Анатольевна**

Рецензент: Морозов В.В., д.т.н., проф., зав. кафедрой ЭиБД

**Определение жесткости воды методом комплексометрического титрования:** [Электронный ресурс]: электрон. метод. указания к лаб. работам / М-во образования и науки РФ, Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С. П. Королева (нац. исслед. ун-т); сост. И. А. Платонов, И. Ю. Рощупкина, Е. Н. Тупикова, Е. А. Новикова - Электрон. текстовые и граф. дан. (358 Кбайт). - Самара, 2013. - 1 эл. опт. диск (CD-ROM).

Содержит указания по проведению лабораторных работ по анализу воды методом комплексометрического титрования по дисциплине «Метода анализа веществ и материалов».

Методические указания предназначены для студентов 4 факультета очного обучения направления подготовки 152200.62 «Наноинженерия», изучающих дисциплину «Метода анализа веществ и материалов» в 3 семестре.

Разработаны на кафедре химии.

© Самарский государственный  
аэрокосмический университет,  
2013



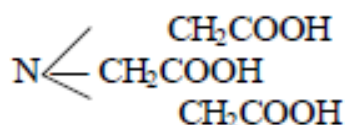
Цель работы: изучение метода комплексометрии на примере определения жесткости воды

## ТЕОРИТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

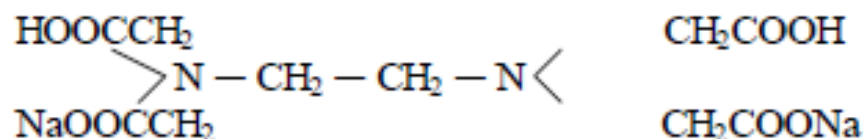
Метод комплексометрии основан на реакциях, которые сопровождаются образованием комплексных соединений катионов с органическими реактивами – комплексонами. При этом образуются комплексные соединения, которые называют внутрикомплексными или хелатными комплексными соединениями.

Комплексоны называют органические соединения, представляющие собой производные аминополикарбоновых кислот.

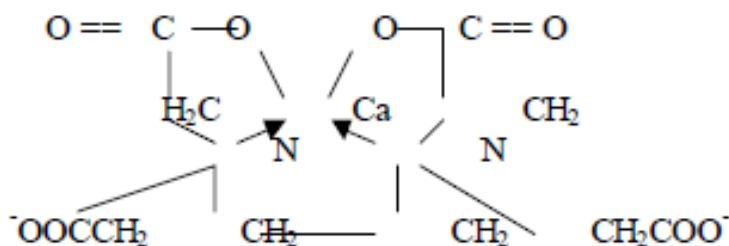
Комплексон I – нитрилотриуксусная кислота (НТА или НЗУ)



Комплексон II – этилендиамминтетрауксусная кислота (ЭДТУК или Н4У)

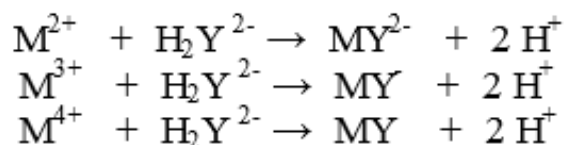


Комплексон III – динатриевая соль этилендиамминтетрауксусной кислоты или трилон Б (Na-ЭДТА или ЭДТА, сокращенно Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y). ЭДТА образует со многими катионами металлов устойчивые малодиссоциированные растворимые в воде внутрикомплексные соли.



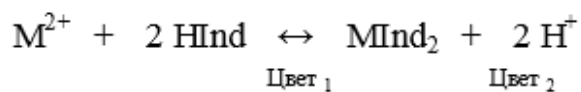
Метод, в котором используют трилон Б, называют трилонометрией.

В реакциях комплексообразования реакции между трилоном Б и ионами металлов протекают стехиометрически в соотношении 1 : 1. Следовательно, молярная масса эквивалента ЭДТА и определяемого иона металла равны их молярным массам. При титровании ЭДТА солей металлов-комплексообразователей протекают следующие реакции:

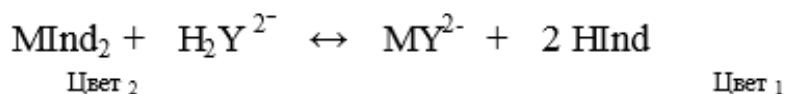


Из приведенных реакций следует, что на 1 моль ионов металла, независимо от степени окисления металла, идет 1 моль трилона Б и освобождается 2 моль ионов водорода. Образующиеся комплексные соединения различаются лишь по заряду. Ионы водорода понижают рН раствора, в результате повышения кислотности среды требуемого комплексного соединения может не получиться. Поэтому титрование проводят в буферном растворе, поддерживающем определенное значение рН. Все это позволяет использовать ЭДТА для титриметрического определения солей металлов.

Для определения точки эквивалентности при комплексонометрическом титровании часто используют металл-индикаторы, представляющие собой органические красители, образующие с катионами определяемых металлов растворимые в воде окрашенные комплексы.



Эти комплексные соединения менее устойчивы, чем внутрикомплексные соли, которые образуются при титровании раствора катиона комплексонометрическими соединениями.



В точке эквивалентности комплексное соединение индикатора и металла разрушается, индикатор выделяется в свободном виде, а

определяемый катион образует комплексное соединение с комплексоном. Окраска комплексного соединения индикатора и катиона отличается от окраски свободного индикатора, поэтому в точке эквивалентности происходит изменение окраски титруемого раствора.

Титрование ЭДТА проводится при строго определенных условиях, из которых большое значение имеет рН титруемого раствора. В сильно кислых растворах образуются менее устойчивые комплексные соединения, а в сильно щелочных растворах образуются осадки гидроксидов металлов определяемых катионов. Поэтому для поддержания рН на определенном уровне титрование проводят в присутствии буферного раствора, отвечающего определенному значению рН. Титрование большинства катионов проводят в аммиачной буферной среде при  $\text{pH} = 8 - 9$ . Иногда наряду с буферным раствором добавляют вспомогательный комплексообразователь, например тартрат натрия, триэтиламин, цитрат и ацетат натрия.

Комплексонометрическое титрование может быть выполнено различными методами:

а) методом прямого титрования – определяемый металл оттитровывают эквивалентным количеством ЭДТА:

б) методом обратного титрования – добавляют избыток комплексона и оттитровывают его сульфатом магния или цинка

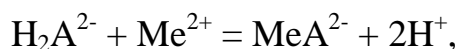
в) методом заместительного титрования – к определяемому иону металла добавляют раствор относительно малоустойчивого комплексоната магния и оттитровывают выделившийся магний раствором ЭДТА:

Некоторые металлы (Co, Ni, Cu, Al) образуют слишком прочные комплексы с индикатором, окраска раствора изменяется необратимо. Поэтому данные металлы титруют в присутствии другого индикатора или используют метод обратного титрования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Жесткость воды* – это совокупность свойств воды, обусловленная наличием в ней преимущественно ионов кальция и магния. Различают жесткость *кальциевую*, связанную с присутствием в воде ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , и *магниевую*, зависящую от содержания в воде ионов  $\text{Mg}^{2+}$ . Суммарное содержание этих ионов в воде называется *общей жесткостью воды*. Она подразделяется на *карбонатную жесткость* – концентрацию в воде гидрокарбонатных (и карбонатных при  $\text{pH} > 8,3$ ) солей кальция и магния, а *некарбонатную жесткость* – концентрацию в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот, т.е. сульфатов, хлоридов, нитратов и фосфатов кальция и магния.

В данной работе общую жесткость воды и концентрацию ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в воде определяем комплексонометрическим титрованием воды раствором Трилона Б с ионометрическим детектированием точки эквивалентности. Трилон Б, или динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{A}$ , где  $\text{A}^{4-}$  - этилендиаминтетраацетат – анион, реагирует с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  по уравнению:



где Me – Ca или Mg. Положение равновесия этой реакции зависит от pH. Чтобы связать  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$  в комплекс  $\text{MeA}^{2-}$ , нужна щелочная среда ( $\text{pH} > 9$ ), которую можно создать добавлением щелочной буферной смеси. При таком титровании до тех пор, пока трилон Б (или  $\text{A}^{4-}$ , сокращенно ЭДТА) находится в недостатке, в растворе будут присутствовать непрореагировавшие ионы металла. Как только количество ЭДТА и ионов металла в растворе сравняются (соотношение 1:1 в точке эквивалентности), концентрация свободного иона металла будет определяться константой устойчивости комплекса  $\text{MeA}^{2-}$ , т.е. резко упадет.

Точку эквивалентности можно определить с помощью кальцийселективного электрода, строя кривую зависимости его потенциала

от объема раствора ЭДТА. В точке эквивалентности на этой кривой будет наблюдаться скачок. Однако кальцийселективный электрод также чувствителен и к ионам  $Mg^{2+}$ . Кроме того, ион  $Mg^{2+}$ , связываясь с ЭДТА не намного слабее, чем  $Ca^{2+}$ , частично вытесняет последний из комплекса с ЭДТА. Поэтому, пока в растворе присутствует  $Mg^{2+}$ , концентрация  $Ca^{2+}$  поддерживается относительно высокой, а на кривой титрования наблюдается 2 скачка. Первый, не очень заметный, соответствует точке эквивалентности для  $Ca^{2+}$ , второй, более ярко выраженный – для суммы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , т.е. общей жесткости. Таким образом, комплексометрическим титрованием по кальцийселективному электроду можно определить общую жесткость воды.

Необходимое для титрования значение  $pH > 9$  обычно создают аммиачным буфером, однако аммиак вредно влияет на мембрану кальцийселективного электрода, поэтому в данной задаче целесообразно использовать глициновый буфер ( $pH=9,7$ ).

**План работы.** Добавляют в пробу глициновый буферный раствор. Титруют пробу раствором ЭДТА, используя кальцийселективный электрод. Записывают зависимость потенциала электрода от объема добавленного титранта. Первый, плохо выраженный скачок потенциала соответствует точке эквивалентности по  $Ca^{2+}$ , второй – по общей жесткости.

**Оборудование.** Компьютер с измерительным блоком, приставка-переходник для присоединения электродов, кальцийселективный электрод, электрод сравнения, датчик объема жидкого реагента, шприцы на 3 и 10 мл, магнитная мешалка, штатив химический, штатив для электродов ШУ-98, стакан химический на 100 мл, цилиндр на 100 мл, пипетка мерная на 10 мл.

**Реактивы.** Раствор ЭДТА 0,05М. Проба природной воды. Глициновый буферный раствор (2М глицин + 1М NaOH).

**Подготовка к работе.** Собирают установку для потенциометрического титрования (рис. 1). К разъему «ИЭ1» приставки-переходника подключают кальцийселективный электрод, к разъему «ЭСр» - электрод сравнения. Приставку-переходник подключают к первому разъему измерительного

блока. Ко второму разъему подключают датчик объема жидкого реагента. В меню программы «L – Химия – практикум» выбирают сценарий «Титрование: Титрование с контролем одного параметра: Потенциометрическое титрование: Автоматическое определение объема титранта». Выходят в окно измерений.

**Ход работы.** Снаряжают датчик объема жидкого реагента шприцом на 10 мл с раствором ЭДТА (убедиться, что толкатель датчика упирается в поршень шприца, и на кончике иглы появилась капля титранта). В химический стакан наливают 100 мл пробы и 5 мл буферного раствора. Погружают электроды в раствор.

Нажатием на экранную кнопку «Пуск» запускают процесс измерения и нажатием на экранную кнопку «Выбор» вводят значение потенциала электрода в исходном растворе. Запускают процесс перемешивания раствора. Вращая рукоятку датчика объема жидкого реагента, добавляют из шприца 0,5 мл титранта. Через 20-30 сек выключают перемешивание раствора и, дождавшись стабилизации потенциала электрода, вводят его значение в компьютер нажатием на экранную кнопку «Выбор». Таким образом продолжают измерения до скачка потенциала. Останавливают измерения нажатием экранной кнопки «Стоп» и сохраняют результаты нажатием экранной кнопки «Архив».

Проведенное первое титрование является прикидочным. На основании его результатов оптимизируют условия титрования и проводят точное титрование. Целесообразно точно прописать кривую титрования возле точки эквивалентности и игнорировать ее участки вдали от этой точки. Поэтому можно сразу добавить в пробу объем титранта на 1-2 мл меньше, чем объем в точке эквивалентности, после чего проводить титрование с шагом 0,1 – 0,2 мл, добавив титранта на 1-2 мл больше, чем в точке эквивалентности. Если на титрование уходит менее 3 мл титранта, заменяют шприц на 10 мл шприцом на 3 мл.

Точное титрование проводят до трех сходящихся результатов, т.е. пока три результата подряд не будут отличаться друг от друга менее, чем на 0,2 мл.

**Обработка результатов.** После окончаний измерений открывают в «Архиве» полученные файлы. Первый столбец в них – объем титранта, второй – потенциал электрода при этом объеме. Стоят график зависимости потенциала от добавленного объема титранта. Объем, при котором происходит скачок потенциала, соответствует точке эквивалентности. Нормальную концентрацию иона металла  $C_n(\text{Me})$  рассчитывают по формуле:

$$C_n(\text{Me}) = C_n(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) / V(\text{Me}),$$

где  $C_n(\text{ЭДТА})$  – нормальная концентрация раствора ЭДТА,  $V(\text{ЭДТА})$  – его объем в точке эквивалентности,  $V(\text{Me})$  – объем пробы.

**Отчет.** В отчете должны быть указаны объем пробы природной воды и концентрация титранта. Должны быть приведены кривые титрования, отмечены значения объема титранта в точках эквивалентности и рассчитаны необходимые концентрации и значения жесткости. В выводе привести средние значения кальциевой и общей жесткости изученной природной воды.

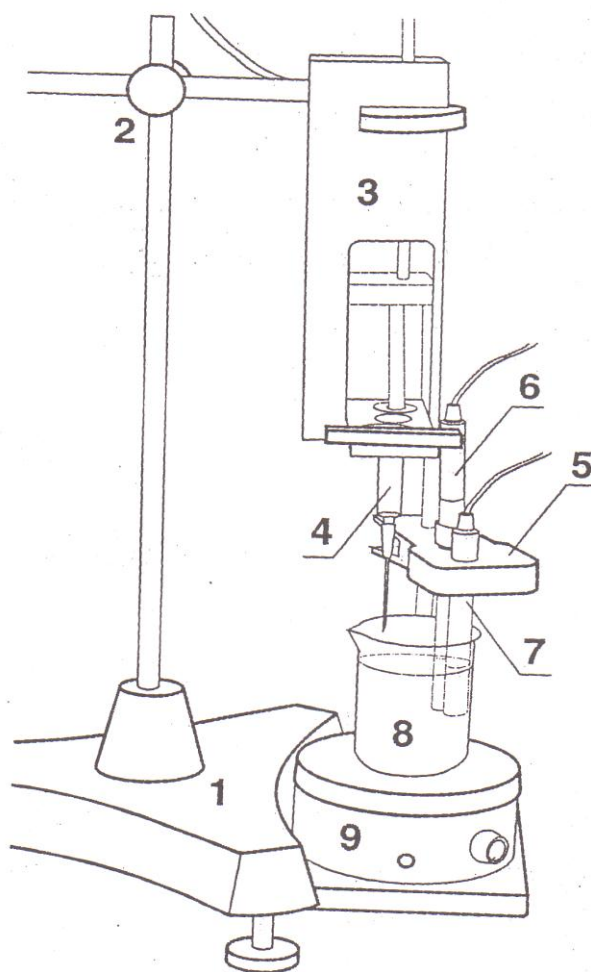


Рис.1. Установка для потенциметрического титрования. 1 – штатив, 2 – муфта, 3 – датчик объема жидкого реагента, 4 – шприц, 5 – штатив ШУ-98, 6 – электрод сравнения, 7 – измерительный электрод, 8 – стакан химический, 9 – магнитная вешалка.



## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. На титрование 20,00 мл раствора  $\text{NiCl}_2$  израсходовано 21,22 мл раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,02065 моль/л. Чему равна концентрация раствора (г/л) соли никеля? Ответ: 2,836 г/л.
2. При определении железа в пробе сточной воды объемом 200,0 мл его окислили до Fe(III), осадили аммиаком, отделили осадок от раствора и после растворения осадка в соляной кислоте оттитровали железо, израсходовав 5,14 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,0050 моль/л. Рассчитайте общую концентрацию железа в воде. Ответ: 7,20 мг/л
3. К 10,00 мл раствора, содержащего пиридин, добавили спиртовый раствор  $\text{CdCl}_2$ . Выпавший осадок отфильтровали, растворили и оттитровали 15,25 мл 0,01 М раствора ЭДТА с эриохромом черным Т в аммиачном буферном растворе. Рассчитайте концентрацию ( г/л) пиридина в исходном растворе. Ответ: 2,41 г/л.
4. При анализе пробы производственной сточной воды объемом 100,0 мл на содержание сульфат-ионов их осадили раствором хлорида бария. Осадок сульфата бария отфильтровали, промыли и растворили в 30,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,0250 моль/л. Избыток ЭДТА оттитровали, израсходовав 15,00 мл раствора хлорида магния с молярной концентрацией раствора 0,0250 моль/л. Рассчитайте концентрацию сульфат-ионов ( мг/л) в образце. Ответ: 360,4 мг/л.
5. Ионы серебра, содержащиеся в 25,00 мл пробы, связали в цианидный комплекс, добавив избыток раствора  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ . На титрование выделившихся ионов никеля израсходовали 43,70 мл 0,0240 М раствора ЭДТА. Напишите уравнения реакций и рассчитайте концентрацию ( г/л) серебра в растворе пробы. Ответ: 9,05 г/л.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» (СГАУ)

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

*Электронные методические указания  
к лабораторной работе*

Работа выполнена по мероприятию блока 1 «Совершенствование образовательной деятельности» Программы развития СГАУ на 2009 – 2018 годы по проекту «Разработка учебно-методических материалов для дисциплин 1-4 семестров нового направления подготовки бакалавров 152200 «Наноинженерия»  
Соглашение № 1/14 от 03.06.2013 г.

Самара 2013

УДК 543.5(075)

ББК 24.4

О62

Составители: **Платонов Игорь Артемьевич,  
Рощупкина Ирина Юрьевна,  
Тупикова Елена Николаевна,  
Новикова Екатерина Анатольевна**

Рецензент: Морозов В.В., д.т.н., проф., зав. каф. экологии и БЖД

**Определение металлов спектрофотометрическим методом:** [Электронный ресурс]: электрон. метод. указания к лаб. работе/ М-во образования и науки РФ, Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С.П. Королева (нац. исслед. ун-т); сост. И. А. Платонов, И. Ю. Рощупкина, Е. Н. Тупикова, Е. А. Новикова. - Электрон. текстовые и граф. дан. (502 КБ). - Самара, 2013. - 1 эл. опт. диск (CD-ROM).

Методические указания являются руководством к лабораторной работе по дисциплине «Методы анализа веществ и материалов». Включают описание спектрофотометрического метода анализа и применения его для количественного определения содержания соединений металлов в водных растворах, а также указания по проведению эксперимента и по обработке экспериментальных данных.

Предназначены для студентов 4 факультета направления подготовки бакалавров 152200 «Наноинженерия», изучающих дисциплину «Методы анализа веществ и материалов» в 3 семестре.

Разработаны на кафедре химии.

© Самарский государственный  
аэрокосмический университет, 2013

**Цель работы:** нахождение оптимальных условий фотоколориметрического определения железа с нитрозо-р-солью: оптимальный интервал значений рН, рабочая длина волны, время, необходимое для развития окраски; определение концентрации вещества.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Методы анализа, основанные на измерении поглощения излучения молекулярной средой в видимой и УФ-областях, называют спектрофотометрическими. Единой теоретической базой всех разновидностей спектрофотометрии является закон Бугера – Ламберта – Бера:

$$A = k \cdot l \cdot c$$

Коэффициент поглощения  $k$  в данном выражении равен оптической плотности при единичной концентрации и толщине слоя и в зависимости от способа выражения последних, может иметь разные единицы измерения. В количественном анализе обычно выражают концентрацию в моль/л, а толщину слоя – в сантиметрах, тогда  $k$  называют *молярным коэффициентом поглощения* и обозначают буквой  $\varepsilon$ . Молярный коэффициент поглощения – важнейшая молекулярная характеристика, не зависящая от концентрации и толщины поглощающего слоя. Она может служить объективным критерием чувствительности фотометрического определения. Светопоглощение подчиняется также закону аддитивности: оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей каждого из них (при условии подчинения закону Бугера – Ламберта – Бера). Для одной и той же длины волны и толщины слоя для смеси веществ

$$A = \varepsilon_1 \cdot l_1 \cdot c_1 + \varepsilon_2 \cdot l_2 \cdot c_2 + \dots \varepsilon_n \cdot l_n \cdot c_n$$

**Отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера.** Поведение поглощающих свет систем подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера при определенных условиях. При нарушении этих условий молярный коэффициент поглощения изменяется. Если он уменьшается, наблюдаются отрицательные отклонения от закона, если возрастает – положительные

отклонения. Причины отклонений от основного закона светопоглощения могут быть *кажущимися* и *истинными*. Кажущиеся причины, обусловленные немонахроматичностью светового потока, рассеянием света и случайными излучениями, называют *инструментальными*, а вызванные химическими взаимодействиями – *химическими*. Истинные причины связаны с изменениями в окружении поглощающих частиц при повышении концентрации и с допущениями, сделанными при выводе основного закона светопоглощения.

**Представление спектров поглощения.** Спектр поглощения вещества – графическое изображение распределения поглощаемой энергии по длинам волн. Способы представления спектров различаются величинами, откладываемыми по осям абсцисс и ординат. По оси ординат откладывают оптическую плотность, логарифм оптической плотности, пропускание (в долях пропускания или в процентах). По оси абсцисс откладывают длину волны, частоту, волновое число. Выбор той или иной величины определяется стоящими перед исследователем задачами, областью спектра; величиной поглощения и т. п.

Для целей качественного анализа удобно представить спектр в координатах длина волны – молярный коэффициент поглощения. В случае подчинения закону Бугера – Ламберта – Бера независимо от концентрации спектр сохраняет свой вид. При отклонениях от закона наблюдается смещение максимума поглощения или другие изменения. Для выявления всех характерных особенностей спектральных кривых их можно продифференцировать (*производная спектрофотометрия*). Тогда спектр будет представлять собой зависимость первой, второй и т.д. производных оптической плотности от  $\nu$  ( $\lambda$ ):  $(\frac{dD}{d\nu})$ ;  $(\frac{d^2D}{d\nu^2})$ ..... $22/ = \nu\nu = \nu y f d f d A d d A$  Для первой и вообще нечетных производных вместо обычной полосы поглощения получают кривые вида дисперсионной функции. Эти производные позволяют легче выявить и определить положение точек перегиба и замаскированных пиков, поскольку в максимумах поглощения  $= 0 \frac{d\nu}{dA}$ .

Вторая и последующие четные производные дают пики, совпадающие по положению с максимумом полосы поглощения по первой производной. Эти пики резче, чем исходная полоса, за счет чего может быть получено более высокое разрешение. Дифференциальный спектр можно получить также с помощью двухволнового спектрофотометра, в котором через одну и ту же кювету одновременно проходят два потока излучения с разными длинами волн.

**Измерение поглощения.** Прибор для измерения светопоглощения состоит из ряда узлов, соединенных в определенной последовательности. Прибор должен выполнять две основные задачи: 1) разложить полихроматический свет по длинам волн и выделить нужный интервал длин волн; 2) оценить поглощение света веществом при выбранной длине волны. Каждый прибор включает: источник излучения, устройство для выделения нужного интервала длин волн (монокроматор или светофильтр), кюветное отделение, детектор, преобразователь сигнала, индикатор сигнала (шкалу или цифровой счетчик). Порядок расположения узлов может быть разным (например, монокроматор может стоять до кюветы или после нее).

Типичные источники излучения в спектрофотометрии – лампа накаливания с вольфрамовой нитью, дейтериевая (водородная) лампа или галогенокварцевая лампа. Эти источники излучают в широкой области спектра, поэтому излучение нужно монохроматизировать. Приборы, в которых для монохроматизации используют монокроматоры, называют спектрофотометрами (отсюда – спектрофотометрический метод анализа), а те, в которых необходимый интервал длин волн выделяют светофильтром, называют фотоэлектроколориметрами (ФЭК).

В абсорбционной спектроскопии измеряется не абсолютное значение оптической плотности, а разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора, оптическая плотность которого принята за нуль (раствор сравнения). Кювета, в которую помещают исследуемый раствор, называется рабочей, а кювета для раствора сравнения – кюветой сравнения. Обе кюветы

должны быть по возможности идентичны. Основное требование к кюветам – прозрачность в области спектра, в которой ведется измерение оптической плотности. Для работы в видимой области кюветы изготавливают из стекла. В ультрафиолетовой области стекло непригодно: кюветы делают из кварца. По форме кюветы бывают прямоугольными и цилиндрическими.

Для некоторых работ требуются кюветы специальной конструкции. Для исследования кинетики реакций применяют термостатированные кюветы (с "рубашкой" из стекла, через которую циркулирует вода с определенной температурой). В автоматических установках используют проточные кюветы.

Для приема сигнала в видимой и УФ-областях обычно применяют фотоэлементы и фотоумножители. Наиболее употребительны сурьмяно – цезиевые (в диапазоне 180 – 650 нм) и кислородно – цезиевые (в диапазоне 600 – 1100 нм) фотоэлементы. В зависимости от способа измерения различают одно- и двухлучевые приборы, от способа монохроматизации – фотоэлектроколориметры и спектрофотометры, от способа регистрации – визуальные, регистрирующие и нерегистрирующие приборы.

Фотоэлектроколориметры имеют простую конструкцию и пригодны для измерений в видимой и ближней (до 300 нм) УФ-областях. Оптические детали этих приборов изготовлены из стекла или просветленного стекла. Фотоэлектроколориметры используют чаще всего для проведения серийных определений концентраций веществ.

Спектрофотометры имеют более сложную конструкцию и часто снабжены электронными устройствами (усилителями фототока, дисплеями). Оптические детали изготовлены из кварца. Спектрофотометры применяют для получения спектров поглощения, а также для измерений концентраций веществ с узкой полосой поглощения или веществ с близкими длинами волн поглощения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Сущность работы*

Железо (II) с нитрозо-р-солью (динатриевая соль 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты) в водных растворах образует растворимое комплексное соединение зеленого цвета. Соотношение железо : нитрозо-р-соль в комплексе составляет 1:1 и 1:2.

### *Реактивы и оборудование*

1. Фотоколориметр КФК-2 (СФ-26, 46), ФЭК-60
2. Стандартный раствор железа, содержащий 10 мкг Fe в 1 мл, готовят растворением навески соли Мора с добавлением серной кислоты.
2. Нитрозо-р-соль, 1% - ый водный раствор.
3. Буферные аммонийно-ацетатные растворы со значениями рН = 3.0; 4.0; 5.0; 6.0; 7.0; 8.0; 9.0.
4. Мерные колбы вместимостью 50 мл.

### *Ход работы*

**Влияние рН.** Стандартный раствор Fe предварительно в стаканчике нейтрализуют по каплям  $\text{NH}_4\text{OH}$  до рН = 4.5 – 5.0. 5 мл стандартного раствора железа помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, приливают 20 мл буферного раствора с известным значением рН и 1 мл 1%-го раствора нитрозо-р-соли, разбавляют раствор до метки. Через 10 минут записывают спектры поглощения растворов на спектрофотометре относительно воды. Одновременно снимают спектры контрольных растворов, содержащих все реактивы, кроме железа. На основании сравнения спектров выбирают для дальнейшей работы длину волны и значение рН.

**Влияние времени.** В мерную колбу вместимостью 50 мл вносят 5.0 мл стандартного раствора железа, 20 мл буферного раствора с выбранным значением рН, приливают 1 мл 1%-го раствора нитрозо-р-соли, разбавляют до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность на ФЭК-60, КФК-2 с использованием светофильтра, пропускание которого соответствует минимуму светопоглощения раствором комплекса. Измерение



оптической плотности производят через 3, 5, 10, 15 и 20 минут после сливания всех растворов реактивов. Строят график зависимости оптической плотности от времени. Выбирают время, необходимое для полного развития окраски.

***Построение градуировочного графика.***

В мерные колбы вместимостью 50 мл вносят 1.0; 3.0; 5.0; 7.0; 9.0; 10.0 мл стандартного раствора железа, приливают по 20 мл буферного раствора, по 1 мл 1%-го раствора нитрозо-р-соли, разбавляют раствор до метки. Измеряют оптическую плотность через выбранный интервал времени и при выбранном светофильтре. Строят градуировочный график. Получают контрольную задачу и находят содержание железа.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» (СГАУ)

**ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА И  
КИСЛОРОДА В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ**

*Электронные методические указания  
к лабораторным работам*

Работа выполнена по мероприятию блока 1 «Совершенствование образовательной деятельности» Программы развития СГАУ на 2009 – 2018 годы по проекту «Разработка учебно-методических материалов для дисциплин 1-4 семестров нового направления подготовки бакалавров 152200 «Наноинженерия»»  
Соглашение № 1/14 от 03.06. 2013 г.

САМАРА  
2013

УДК СГАУ 543 (075)

ББК 24.4

Г13

Составители: **Платонов Игорь Артемьевич,  
Рощупкина Ирина Юрьевна,  
Тупикова Елена Николаевна,  
Новикова Екатерина Анатольевна**

Рецензент: Морозов В.В., д.т.н., проф., зав. кафедрой ЭиБД

**Газохроматографическое определение азота и кислорода в газовых средах** [Электронный ресурс]: электрон. метод. указания к лаб. работам / М-во образования и науки РФ, Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С. П. Королева (нац. исслед. ун-т); сост. И. А. Платонов, И. Ю. Рощупкина, Е. Н. Тупикова, Е. А. Новикова - Электрон. текстовые и граф. дан. (461 Кбайт). - Самара, 2013. - 1 эл. опт. диск (CD-ROM).

Содержит указания по проведению лабораторных работ по анализу воздуха методом газовой хроматографии по дисциплине «Метода анализа веществ и материалов».

Методические указания предназначены для студентов 4 факультета очного обучения направления подготовки 152200.62 «Наноинженерия», изучающих дисциплину «Метода анализа веществ и материалов» в 3 семестре.

Разработаны на кафедре химии.

© Самарский государственный  
аэрокосмический университет,  
2013

Цель работы: провести определение содержания кислорода и азота в различных газовых смесях, определить погрешность анализа.

## ТЕОРИЯ

В последние десятилетия резко возросла роль аналитической химии в самых разных областях науки и техники. Недаром химики-органики говорят, что любая синтетическая работа - это на 80-90% работа аналитическая. Наибольшее распространение находит инструментальная аналитическая химия - анализ с помощью полуавтоматических и автоматических приборов. Все более значимым становится анализ воздуха и воды: здесь необходимо знать о присутствии мельчайших примесей вредных веществ, которые могут причинить вред нашему здоровью. Без таких анализов невозможно по-настоящему организовать охрану окружающей среды. Почти половина всех анализов газов и органических веществ выполняется хроматографическими методами, а больше трети - с помощью газовой хроматографии.

Хроматография – *метод* разделения смесей веществ или частиц, основанный на различии в скоростях их перемещения в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.

В аналитических хроматографах используют проявительный вариант хроматографии, в этом случае подвижна фаза непрерывно проходит через хроматографическую колонку и попадает в детектор. Современный газовый хроматограф состоит из следующих основных частей:

- источник подвижной фазы (газа-носителя), включая блок подготовки подвижной фазы и систему регулирования ее скорости;
- узел ввода пробы;
- хроматографическая система разделения (хроматографическая колонка в термостате);
- система детектирования и обработки результатов измерения.

На рисунке 1 представлены схемы хроматографов для газовой и жидкостной хроматографии.

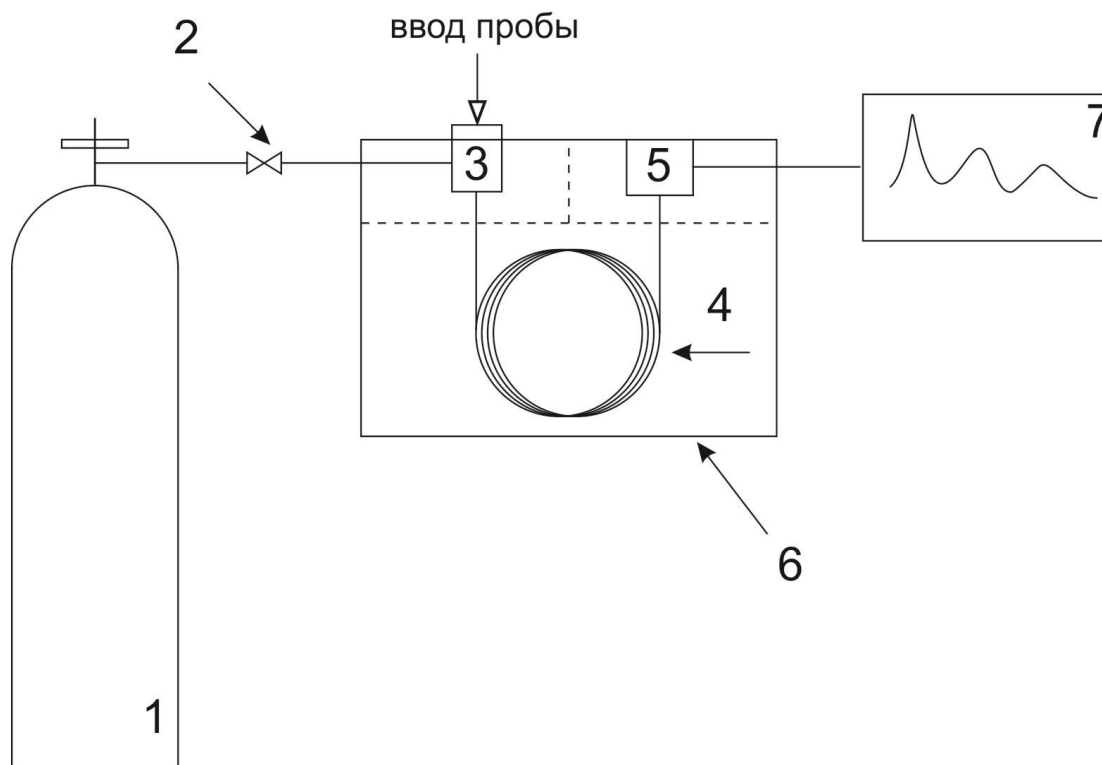


Рисунок 1 – Схема газовой хроматографов:

1 – источник подвижной фазы ( баллон с газом-носителем, ); 2 – блок подготовки подвижной фазы ( регулятор расхода газа-носителя, ), 3 – система ввода пробы, 4 – хроматографическая колонка, 5– детектор, 6 – термостат, 7– система обработки сигнала детектора (регистратор, компьютер)

С этой точки аналитической химии проведенный хроматографический процесс должен ответить на два вопроса: «Какое вещество находится в смеси?» (качественный анализ) и «Сколько этого вещества в смеси?» (количественный анализ).

Ответ на первый вопрос мы получим, если воспользуемся характеристиками удерживания, на второй – откликом детектора на количество вещества. Обе эти характеристики мы найдем на хроматограмме (рисунок 2).

Хроматограмма – записанная во времени функция концентрации определяемых веществ в подвижной фазе на выходе из колонки

Как мы уже знаем, разделение в хроматографии основано на различной сорбируемости анализируемых соединений при движении их по слою сорбента в колонке. Если соединение не сорбируется, то оно не удерживается сорбентом в колонке и будет выходить из колонки со скоростью потока газа-носителя. Если же вещества сорбируются, то они удержатся в колонке, это будет определяться их сорбционной способностью: чем сильнее сорбция соединения, тем дольше оно будет удерживаться в колонке. Параметры удерживания, по существу, характеризуют сорбционную способность анализируемых соединений. Различие в сорбируемости в конечном итоге определяется различием межмолекулярных взаимодействий вещество – сорбент.

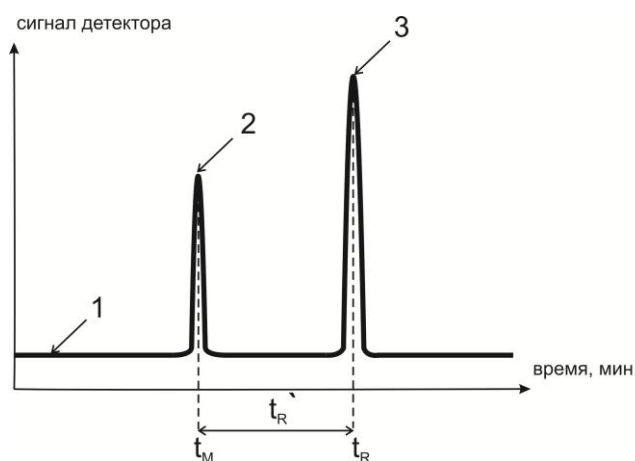


Рисунок 2 – Хроматограмма:

1– нулевая линия, 2– пик несорбирующегося вещества, 3– пик исследуемого вещества (сорбата)

Нулевая линия представляет собой сигнал детектора при концентрации сорбата в подвижной фазе, равной нулю. Время от момента ввода пробы в колонку до выхода максимума пика называется *временем удерживания*  $t_R$ . Оно складывается из двух составляющих: времени нахождения молекул соединения в газовой фазе и времени нахождения молекул соединения в сорбируемом состоянии. Время нахождения молекул исследуемого соединения в газовой фазе оценивают с помощью величины *времени удерживания несорбирующегося вещества*  $t_M$  (мертвое время удерживания), которое зависит от доли пустот в насадочной или капиллярной колонке. В разных насадочных колонках плотность набивки может изменяться, будет также изменяться и величина  $t_M$ , поэтому для характеристики истинной удерживающей способности необходимо определять величину  $t'_R$  – *приведенное время удерживания*:

$$t'_R = t_R - t_M.$$

Величину  $t_M$  определяют по времени выхода несорбируемого соединения. В газовой хроматографии эту величину определяют по времени выхода гелия или водорода в случае применения детектора по теплопроводности и метана при использовании пламенно-ионизационного детектора.

Для определения количественного содержания анализируемого компонента в пробе используют следующие хроматографические сигналы:  $h$  – высота пика (перпендикуляр, опущенный из максимума пика на продолжение нулевой линии);  $Q$  – площадь пика, ограниченная его контуром и продолжением нулевой линии (рисунок 3). Площадь пика либо интегрируется при помощи специализированных программ, либо при использовании регистратора аналогового сигнала определяется оператором по площади треугольника как произведение высоты пика на ширину пика на половине высоты. Поэтому в идеальном случае строятся касательные по фронту и тылу пика.

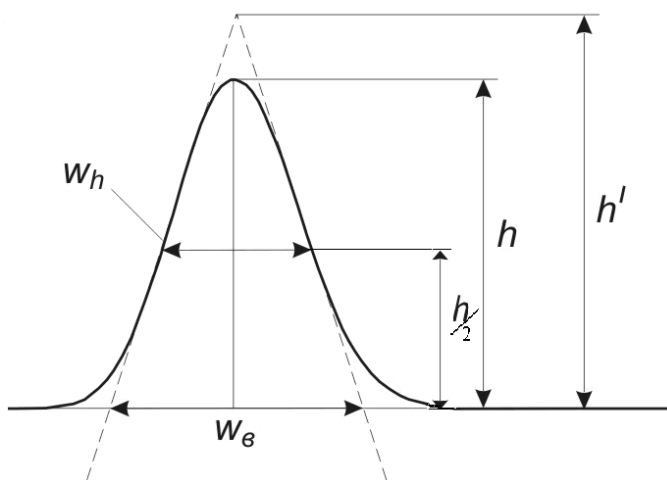


Рисунок 3 – Параметры хроматографического пика

Пик ограничивается фронтом, соответствующим возрастанию концентрации до максимальной и тылом, отвечающим убыванию концентрации сорбата в подвижной фазе. Расширение (размытие) полосы по мере элюирования характеризуется шириной пика:  $w_h$  – расстояние между точками пика на середине высоты;  $w_b$  – отрезок основания пика, отсекаемый двумя касательными в точках перегиба пика.

Высота и площадь хроматографического пика являются количественной интерпретацией отклика детектора на содержание вещества в подвижной фазе,

выходящей из колонки. Причем, чем больше концентрация анализируемого вещества, тем больше величина высоты или площади пика. Поскольку чувствительность детектора меняется в зависимости от соединения, для проведения количественного анализа предварительно строят градуировочные зависимости, которые отражают зависимость сигнала детектора (высоты или площади пика) от концентрации или массы определяемого вещества. В большинстве случаев зависимость имеет вид:

$$Q = K \cdot C,$$

где  $Q$  – площадь пика определяемого компонента,  $C$  – концентрация определяемого компонента в анализируемой смеси,  $K$  – градуировочный коэффициент (коэффициент чувствительности детектора к определяемому компоненту).

Градуировочный коэффициент находят, хроматографируя ряд смесей с известным содержанием определяемого компонента (градуировочных смесей или растворов).

Проведение качественного и количественного анализа, в том числе построение градуировочной характеристики, описывается в методиках выполнения хроматографических измерений, которые проходят соответствующую аттестацию.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение кислорода и азота проводится на газовом микрохроматографе с детектором по теплопроводности. Разделение анализируемой смеси осуществляется на микронасадочной капиллярной колонке, заполненной молекулярными ситами СаА, 5Å. Для ввода пробы в испаритель хроматографа используется дозатор газовых проб, входящий в состав газового микрохроматографа.

### 1 Подготовка хроматографической аппаратуры

1.1 Открыть баллон с газом-носителем (гелием). Проверить герметичность газовой линии. С помощью регулятора расхода установить скорость потока газа-носителя ( $F = 6-8 \text{ см}^3/\text{мин}$ ).

1.2 С помощью программного обеспечения установить следующий температурный режим хроматографирования:

$$T_{\text{колонки}} = 40^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{детектора}} = 65^\circ\text{C}$$

### 2 Построение градуировочной зависимости

Концентрацию анализируемых компонентов определяют методом абсолютной градуировки по площадям хроматографических пиков. Для построения градуировочной зависимости используются градуировочные газовые смеси с известными концентрациями кислорода ( $\text{O}_2$ ) и азота ( $\text{N}_2$ ) в гелии.

Каждую градуировочную смесь хроматографируют не менее 3 раз. Результаты определения площади соответствующих пиков заносят в таблицу 1. Среднюю площадь пика  $\bar{Q}_i$  для каждой концентрации рассчитывают по формуле:

$$\bar{Q}_i = \frac{\sum_1^n Q_i}{n} \quad (1)$$

где  $Q_i$  – площадь пика  $i$ -го компонента при данной концентрации определяемого компонента;  $n$  – число измерений ( $n = 3$ ).

**Таблица 1. Результаты хроматографирования градуировочных смесей**

Номер градуировочной смеси	Концентрация $C_i$ , % об.	Площадь пика, усл. ед.	Средняя площадь пика, усл. ед.
Кислород			
1			
2			
3			
Азот			
1			
2			
3			

Градуировочную зависимость находят по формуле:

$$\bar{Q}_i = b_i C_i, \quad (2)$$

где  $b_i$  – тангенс угла зависимости выходного сигнала хроматографа  $\bar{Q}_i$  от входного сигнала концентрации  $C_i$  в пробе.

Задачей градуировки является определение коэффициента чувствительности  $K_i = \frac{1}{b_i}$

$$K_i = \frac{\sum_1^m C_i \overline{Q}_i}{\sum_1^m \overline{Q}_i^2} \quad (3)$$

где  $K_i$  – коэффициент чувствительности  $i$ -го компонента для метода МНК;  $m = 5$  – число градуировочных смесей.

3 Оценка точности измерения концентрации компонентов по результатам анализа градуировочной смеси

Для оценки точности измерения концентрации проводят анализ предложенной преподавателем градуировочной смеси в аналогичных условиях. Хроматографирование проводят не менее 5 раз. Полученные результаты определения площади соответствующих пиков заносят в таблицу 2.

По результатам хроматографирования рассчитывается измеренная концентрация компонента  $C_{\text{изм}_i}$  по формуле:

$$C_{\text{изм}_i} = K_i \cdot Q_i \quad (4)$$

где  $Q_i$  – площадь пика  $i$ -го компонента,  $K_i$  – коэффициент чувствительности  $i$ -го компонента, рассчитанный по уравнению (3).

Среднюю измеренную концентрацию компонента в градуировочной смеси  $\overline{C}_{\text{изм}_i}$  рассчитывают по формуле:

$$\overline{C}_{\text{изм}_i} = \frac{\sum_1^n C_{\text{изм}_i}}{n} \quad (5)$$

где  $C_{\text{изм}_i}$  – концентрация  $i$ -го компонента, рассчитанная по формуле (4),  $n$  – число измерений ( $n = 5$ ).

**Таблица 2. Оценка точности измерения концентрации компонентов по результатам анализа градуировочной смеси**

Истинная концентрация компонента в градуировочной смеси	Площадь пика $Q_i$	Измеренная концентрация компонента	Средняя измеренная концентрация компонента	Относительное СКО $S_{R_i}$	Прецизионность $\varepsilon_i$	Правильность $\delta_i$	Точность $\Delta_i$
Кислород							
Азот							

Правильность измерения концентрации компонентов по результатам анализа градуировочной смеси определяется по формуле:

$$\delta = \frac{\bar{C}_{\text{изм}_i} - C_{\text{ГС}_i}}{C_{\text{ГС}_i}} \quad (6)$$

где  $\bar{C}_{\text{изм}_i}$  – средняя измеренная концентрация  $i$ -го компонента, рассчитанная по уравнению (5);  $C_{\text{ГС}_i}$  – истинная концентрация  $i$ -го компонента в градуировочной смеси (паспортные данные при рабочих параметрах).

Для оценки прецизионности измерений по результатам анализа градуировочной смеси рассчитываются следующие величины:

- относительное среднее квадратическое отклонение среднего арифметического результата измерения концентрации компонентов ( $S_{R_i}$ )

$$S_{R_i} = \frac{1}{\bar{C}_{\text{изм}_i}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_1^n (C_{\text{изм}_i} - \bar{C}_{\text{изм}_i})^2}{n \cdot (n - 1)}} \quad (7)$$

где  $C_{\text{изм}_i}$  – измеренная концентрация  $i$ -го компонента, рассчитанная по уравнению (4);  $\bar{C}_{\text{изм}_i}$  – средняя измеренная концентрация  $i$ -го компонента, рассчитанная по уравнению (6);  $n \geq 5$  – число анализов.

- границы доверительного интервала измерения  $\varepsilon_i$

$$\varepsilon_i = \pm S_{R_i} \cdot t(P, f) \quad (8)$$

где  $t(P, f)$  – критерий Стьюдента при  $P = 0,95$  и  $f = n - 1$

Общая погрешность (точность) измерения рассчитывается по формуле:

$$\Delta_i = \sqrt{\delta_i^2 + \varepsilon_i^2} \quad (9)$$

где  $\delta_i$  – правильность измерения  $i$ -го компонента, рассчитанная по уравнению (6);  $\varepsilon_i$  –прецизионность измерения  $i$ -го компонента, рассчитанная по уравнению (9).

Результаты расчета для каждого компонента заносятся в таблицу 2.

#### 4 Определение содержания азота и кислорода газовых средах

Предлагается проанализировать предложенные преподавателем газовые среды (воздух рабочей зоны, природный или попутные газы, газовые смеси после сжигания топлива и т.д.).

Результат анализа представляется в виде

$$\bar{C}_i \pm \Delta_i$$

где  $\bar{C}_i$  – средняя концентрация  $i$ -го компонента, рассчитанная по уравнению (5),  $\Delta_i$  – общая погрешность определения  $i$ -го компонента (точность), рассчитанная по уравнению (9).

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»(СГАУ)

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ВОДЕ  
МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

*Электронные методические указания  
к лабораторным работам*

Работа выполнена по мероприятию блока 1 «Совершенствование образовательной деятельности» Программы развития СГАУ на 2009 – 2018 годы по проекту «Разработка учебно-методических материалов для дисциплин 1-4 семестров нового направления подготовки бакалавров 152200 «Наноинженерия»»

Соглашение № 1/14 от 03.06. 2013 г.

САМАРА  
2013

УДК СГАУ 543 (075)

ББК 24.4

О62

Составители: **Платонов Игорь Артемьевич,  
Рощупкина Ирина Юрьевна,  
Тупикова Елена Николаевна,  
Новикова Екатерина Анатольевна**

Рецензент: Морозов В.В., д.т.н., проф., зав. кафедрой ЭиБД

**Определение органических примесей в воде методом газожидкостной хроматографии:** [Электронный ресурс] : электрон. метод. указания к лаб. работам / М-во образования и науки РФ, Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С. П. Королева (нац. исслед. ун-т); сост. И. А. Платонов, И. Ю. Рощупкина, Е. Н. Тупикова, Е. А. Новикова - Электрон. текстовые и граф. дан. (489 Кб). - Самара, 2013. - 1 эл. опт. диск (CD-ROM).

Содержит указания по проведению лабораторных работ по анализу воды с использованием жидкостно-жидкостной экстракции по дисциплине «Метода анализа веществ и материалов».

Методические указания предназначены для студентов 4 факультета очного обучения направления подготовки 152200.62 «Наноинженерия», изучающих дисциплину «Метода анализа веществ и материалов» в 3 семестре.

Разработаны на кафедре химии.

© Самарский государственный  
аэрокосмический университет, 2013



Цель работы: определить массовую концентрацию органических примесей в воде методом газо-жидкостной хроматографии с использованием жидкостно-жидкостной экстракции

## ТЕОРИЯ

Определение примесей в природных и техногенных объектах – одна из важнейших и наиболее трудных задач аналитической химии.

Примесями называют вещества, концентрация которых в объекте анализа в 100 раз ниже концентрации основного вещества. Из-за низкой концентрации примеси, мешающего действия основного вещества (матрицы) и/или невозможности проведение непосредственного анализа образца необходимо проводить пробоподготовку.

Пробоподготовка – совокупность операций, приводящий к выделению из матрицы и/или его концентрированию определяемого компонента (аналита).

Выбор способа пробоподготовки зависит от агрегатного состояния анализируемого образца (таблица 1).

**Таблица 1 – Методы пробоподготовки**

Агрегатное состояние образца	Способ пробоподготовки
Газ	Абсорбционное концентрирование
	Адсорбционное концентрирование
	Криогенное концентрирование
Жидкость	Газовая экстракция (парофазный анализ)
	Жидкостно-жидкостная экстракция
	Твердофазная экстракция (сорбционное концентрирование)
	Упаривание
Твердое тело	Газовая экстракция (парофазный анализ)
	Жидкостная экстракция

Жидкостно-жидкостная экстракция – это метод выделения, разделения и концентрирования веществ, основанный на распределении растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами с условием преобладания его в одной из фаз. Наиболее часто используют системы, где

одна фаза – водный раствор, а другая – не смешивающийся с водой органический растворитель, природа которого в ряде случаев оказывает существенное влияние на экстракцию; из органических растворителей чаще всего используют бензол, толуол, циклогексан, хлороформ, четыреххлористый углерод, изоамиловый и бутиловый спирты, диэтиловый эфир, этилацетат, кетоны, карбоновые кислоты и др.

Газовая экстракция, известная также как продувка с последующим улавливанием, или стриппинг (purge and trap) – оптимальный способ пробоподготовки при хроматографическом анализе газов и легколетучих органических соединений, поскольку обеспечивает выделение «чистой» пробы из сложной или загрязненной матрицы. Может быть реализован в статическом и динамическом вариантах. В первом случае проба термостатируется в герметически закрываемом сосуде, затем проводят отбор пробы (1-2 см<sup>3</sup>) газовой фазы шприцем и вводят ее в хроматограф. Во втором случае продуваемый через пробу воды инертный газ захватывает летучие органические соединения, которые улавливаются на адсорбентах с последующей десорбцией или конденсируются в криогенной ловушке. Для повышения эффективности извлечения из воды анализируемых компонентов необходимо нагревание образца и увеличение времени экстракции.

Еще один довольно распространенный способ выделения и концентрирования органических примесей из водных сред – сорбционное концентрирование или твердофазная экстракция. Способ основан на распределении органических соединений между твердым сорбентом и жидкой фазой в результате сорбционных и ионообменных процессов.

Предварительная концентрация может быть выполнена путем прокачки анализируемого водного образца через колонку, заполненную сорбентом или способом загрузки, при котором сорбент смешивают с водной пробой и по окончании процесса отделяют фильтрацией. Дальнейший анализ может быть выполнен следующим образом:

- сорбент сжигают и определяют общие параметры загрязнения;

- сорбированные вещества десорбируют растворителем, после чего определяют индивидуальные соединения;

- сорбент подвергается термодесорбции, после чего анализируемые соединения улавливаются в криогенной ловушке.

Различают off-line и on-line варианты реализации ТФЭ. В первом случае стадии концентрирования и последующего анализа аппаратно разнесены, что позволяет сохранить концентрат после десорбции и позже анализировать несколькими различными методами. В on-line методе концентрирующий картридж с сорбентом соединяется с жидкостным хроматографом напрямую: десорбция аналитов с сорбента осуществляется потоком подвижной фазы в момент начала анализа непосредственно в аналитическую колонку, что позволяет получать более воспроизводимые и часто более высокие значения коэффициентов концентрирования, чем в off-line методе.

Способ направленной кристаллизации (или вымораживания) основан на различии составов жидкой и твердой фаз, образующихся при частичной кристаллизации раствора и используется для концентрирования соединений, обладающих удовлетворительной растворимостью в воде при низких температурах. На эффективность данного процесса влияют температура, интенсивность перемешивания, начальная концентрация раствора, конечный объем концентрата, а также наличие неорганических ионов в растворе. Такие достоинства метода как отсутствие потерь летучих веществ, реакции разложения термически неустойчивых соединений и исключение возможности загрязнения органическими растворителями, что позволяет успешно использовать его при анализе органических соединений в водных образцах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### ***1. Подготовка хроматографа к выполнению измерений***

Подключение хроматографа к сети, проверка на герметичность и вывод на режим выполняют согласно инструкции по монтажу и эксплуатации хроматографа.

Условия проведения измерения:

- температура колонки	100 °С
- температура детектора	250 °С
- температура испарителя	250 °С
- дозируемый объем	1 мкл
- расход газа-носителя	1 мл/мин
- система ввода пробы с делением потока	1:30

Ориентировочное время анализа 15 мин.

### ***2. Приготовление градуировочных растворов***

Исходный раствор толуола в изопропиловом спирте с массовой концентрацией примерно 1 мг/мл готовится в мерной колбе на 50 мл. Для этого в мерную колбу наливают 10-20 мл растворителя (изопропилового спирта), взвешивают (записывают  $m_1$ ), вносят примерно 50 мг толуола (*самостоятельно рассчитать объем толуола, соответствующий 50 мг!*), взвешивают (записывают  $m_2$ ) и перемешивают. Доливают изопропиловый спирт до метки и перемешивают. Точное значение массы толуола  $m_k$ , внесенного в мерную колбу, рассчитывают по формуле:

$$m_k = m_2 - m_1$$

Серию из пяти градуировочных растворов с концентрациями 0,005, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 мг/дм<sup>3</sup> готовят последовательным введением определенного объема исходного раствора толуола в мерные колбы на 1 л, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. Объем исходного

раствора толуола, необходимого для приготовления градуировочного раствора рассчитывают по формуле:

$$V_1 = \frac{1000 \cdot C_2 \cdot V_2}{C_1}$$

где  $V_1$  – объем исходного раствора, мкл;

$C_1$  – концентрация компонента в исходном растворе, мг/см<sup>3</sup>;

где  $V_2$  – объем полученного раствора, л;

$C_2$  – концентрация компонента в полученном растворе, мг/дм<sup>3</sup>.

### ***3. Проведение пробоподготовки***

Все градуировочные растворы и анализируемую пробу подвергают пробоподготовке, выполняя следующие операции.

1. Раствор (градуировочный или анализируемый) объемом 1 л переливают в делительную воронку объемом 2 л.

2. Раствор подщелачивают до pH=11 раствором 1М гидроксида натрия, добавляют 30 г хлорида натрия

3. Добавляют 30 мл гексана, закрывают пробкой. Активно встряхивают в течении 5 минут, периодически переворачивая и открывая кран на воронке, чтобы спустит воздух. Затем делительную воронку закрепляют в штативе и оставляют на некоторое время до расслоения водного и органического слоя. После этого осторожно сливают водный раствор и гексановый экстракт в отдельные емкости.

4. Гексановые экстракты объединяют, фильтруют через 15 г безводного сульфата натрия, который затем дважды промывают 10 мл гексана.

5. Объединенные гексановые экстракты помещают в колбу на 200 мл, и упаривают при температуре 60°C на ротационном испарителе до объема 3-4 мл.

6. Пробу количественно переносят в градуированную стеклянную коническую пробирку объемом 5 мл и разбавляют гексаном до объема 5 мл, герметично закрывают.

#### 4. Построение градуировочной зависимости

Каждый градуировочный раствор хроматографируют 5 раз. Полученные результаты заносят в таблицу и рассчитывают градуировочный коэффициент по формуле

$$K_i = \frac{\bar{Q}_i}{C_i} \quad (1)$$

№ градуировочного раствора	Концентрация компонента в градуировочном растворе $C_i$ , мг/дм <sup>3</sup>	Площадь пика $Q_i$ , усл. ед.	Среднее значение площади пика $\bar{Q}_i$ , усл. ед.	Градуировочный коэффициент $K_i$	Среднее значение градуировочного коэффициента $\bar{K}_i$
1	0,005				
2	0,01				
3	0,05				
4	0,1				
5	0,5				

Качество градуировки считают удовлетворительным при выполнении условия

$$\frac{K_{max} - K_{min}}{\bar{K}} \cdot 100 \leq 10\% \quad (2)$$

Если условие не выполняется, то ставят новую градуировочную зависимость.

## 5. Проведение анализа

Анализируемый раствор хроматографируют 5 раз. Полученные результаты заносят в таблицу и рассчитывают концентрацию компонента по формуле

$$C_i = \frac{Q_i}{K} \quad (3)$$

Площадь пика $Q_i$ , усл. ед.	Концентрация анализируемого компонента $C_i$ , мг/дм <sup>3</sup>	Среднее значение концентрации анализируемого компонента $\bar{C}_i$ , мг/дм <sup>3</sup>

По результатам анализа рассчитывают

- среднее арифметическое значение определяемой величины по результатам 5-ти измерений:

$$\bar{X}_i = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}, \quad (4)$$

где  $n$  – число измерений,  $n=5$ ;

- относительное среднее квадратичное отклонение среднего арифметического значения ( $S_r$ ):

$$S_r = \frac{1}{\bar{X}_i} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{X}_i - X_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (5)$$

где  $X_i$  - результат  $i$ -го единичного определения;

$\bar{X}_i$  - среднее арифметическое результатов  $n$  определений;

- доверительный интервал среднего значения определяемой величины:

$$\Delta_r = S_r \cdot t(P; f), \quad (6)$$

где  $t(P, f)$  - коэффициент нормированных отклонений (критерий Стьюдента), при  $P=0,95$  и  $f=m-1=4$   $t(P, f)=2,57$

Результат анализа представляют в виде

$$\bar{C}_i \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (7)$$

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 1**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Предмет и задачи аналитической химии. Качественный и количественный анализ. Химический, инструментальный (физический и физико-химический) и биологический методы анализа.

2. Раствор NaOH загрязнен примесью  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При титровании с фенолфталеином 50,00 мл HCl с молярной концентрацией 0,5010 моль/л израсходовали 30,50 мл этой щелочи. Для титрования такого же объема кислоты в присутствии метилового оранжевого потребовалось 30,00 мл щелочи. Определите молярную концентрацию NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в исходном растворе.

3. Во сколько раз уменьшится интенсивность светового потока при прохождении его через  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствор вещества в кювете толщиной 10 мм, если молярный коэффициент поглощения вещества равен  $2000 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ ? Рассчитать величину пропускания в процентах.

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.



**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 2**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Основные этапы химического анализа. Аналитический сигнал и его измерение.

2. Определите массовую долю серебра (%) в сплаве при условии, что после растворения навески сплава массой 0,4000 г объем раствора довели до 100 мл. На титрование 15,00 мл полученного раствора пошло 10,15 мл раствора роданида калия с молярной концентрацией 0,0500 моль/л.

3. Для определения серной кислоты в анализируемом растворе использовали гальванический элемент, состоящий из индикаторного водородного электрода и насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения при 250С:



Измеренное значение ЭДС оказалось равно 0,396 В. Рассчитать рН анализируемого раствора, молярную концентрацию кислоты в нем и массу  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 250 мл раствора.

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 3**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Химические методы анализа. Сущность титриметрических методов анализа. Классификация по типу реакций. Требования к реакциям, применяемым в титриметрии. Основные методы титрования – прямое, по остатку (обратное), заместительное.

2. При определении железа в пробе сточной воды объемом 200,0 мл его окислили до Fe(III), осадили аммиаком, отделили осадок от раствора и после растворения осадка в соляной кислоте оттитровали железо, израсходовав 5,14 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,0050 моль/л. Рассчитайте общую концентрацию железа в воде.

3. Рассчитать массу железа (III) в 100,0 мл анализируемого раствора, если на полное восстановление его до железа (II) в 10,00 мл этого раствора при постоянном потенциале потребовалось такое же количество электричества, какое необходимо для выделения в медном кулонометре 0,1658 г меди. Написать уравнения электрохимических реакций, происходящих в кулонометрических ячейках.

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 4**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Химические методы анализа. Кислотно-основное титрование. Рабочие растворы. Их приготовление и стандартизация. Расчет кривых титрования сильных и слабых кислот и оснований. Кислотно-основные индикаторы. Титрование многоосновных кислот и оснований.

2. При анализе пробы производственной сточной воды объемом 100,0 мл на содержание сульфат-ионов их осадили раствором хлорида бария. Осадок сульфата бария отфильтровали, промыли и растворили в 30,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,0250 моль/л. Избыток ЭДТА оттитровали, израсходовав 15,00 мл раствора хлорида магния с молярной концентрацией раствора 0,0250 моль/л. Рассчитайте концентрацию сульфат-ионов ( мг/л) в образце.

3. Оптические плотности стандартных водных растворов вещества А, содержащих в 25 мл 0,15, 0,30, 0,45, 0,60 и 0,75 мг, измеренные при  $\lambda = 280$  нм и толщине кюветы  $l = 1$  см равны 0,127, 0,245, 0,378, 0,510 и 0,630 соответственно. По методу градуировочного графика определить концентрацию вещества в растворе, если его оптическая плотность при тех же условиях равна 0,498.

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 5**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Химические методы анализа. Окислительно-восстановительное титрование. Редокс-индикаторы. Основные методы окислительно-восстановительного титрования. Расчет, построение и анализ кривых титрования.

2. Ионы серебра, содержащиеся в в 25,00 мл пробы, связали в цианидный комплекс, добавив избыток раствора  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ . На титрование выделившихся ионов никеля израсходовали 43,70 мл 0,0240 М раствора ЭДТА. Напишите уравнения реакций и рассчитайте концентрацию (г/л) серебра в растворе пробы.

3. При хроматографировании на бумаге стандартных образцов четырех веществ – А, В, С и D, величины  $R_f$  составили 0,14; 0,34; 0,59 и 0,89 соответственно. Какие из указанных веществ присутствуют в исследуемом образце, если при хроматографировании в тех же условиях на хроматограмме при пробеге растворителя 9,5 см обнаружили два пятна на расстоянии от линии старта 3,2 и 8,5 см?

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 6**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Химические методы анализа. Комплексометрическое титрование. Комплексоны. Взаимодействие катионов металлов с комплексонами, прочность образующихся комплексов и влияние на нее кислотности среды. Расчет, построение и анализ кривых титрования.

2. Найдите абсолютную систематическую погрешность для концентрации раствора, приготовленного растворением 100,00 г сульфата меди (погрешность взвешивания 20 мг) в колбе объемом 200,0 мл (погрешность измерения объема —0.2 мл).

3. При амперометрическом титровании 50,0 мл раствора, содержащего ионы бария и свинца, 0,050 М раствором хромата калия при потенциале -0,80 В получены следующие результаты:

V(K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ), мл	0	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0	10,0	11,0	12,0
I, мкА	90	70	50	30	10	10	10	10	35	65

Построить кривую амперометрического титрования и рассчитать содержание свинца и бария (мг/мл) в анализируемом растворе.

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 7**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Химические методы анализа. Осадительное титрование . Аргентометрия: методы Мора, Фаянса и Фольгар- да, их сравнительная характеристика.

Меркурометрия. Достоинства и недостатки. Расчет, построение и анализ кривых титрования.

2. Из навески стали массой 1,2000 г получили осадки оксидов кремния (IV) и вольфрама (VI) общей массой 0,1225 г. После обработки осадка плавиковой кислотой и удаления оксида кремния масса осадка оксида вольфрама составила 0,0863 г. Вычислить массовые доли кремния и вольфрама в стали.

3. Рассчитать степень разделения пиков  $R_s$  для метана и оксида углерода(II), если при газохроматографическом анализе этих соединений их времена удерживания соответственно равны 5,5 и 7,0 минут, а ширина хроматографических пиков у основания – 30 и 95 секунд. Нарисовать вид хроматограммы и для обоих компонентов указать высоту пика и его ширину у основания.

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 8**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Химические методы анализа. Гравиметрический метод анализа. Основные этапы метода. Осаждаемая и весовая формы. Требования к ним. Расчеты в гравиметрическом анализе.

2. Рассчитать рН в точке эквивалентности и величину скачка при титровании 20 мл 0,1 М раствора муравьиной кислоты 0,2 М раствором КОН. Выбрать индикатор для данного титрования.

3. При потенциометрическом титровании 20,00 мл раствора хлорида натрия 0,2000 М раствором нитрата серебра получены следующие результаты:

V(AgNO <sub>3</sub> ), мл	15,0	20,0	22,0	24,0	24,5	24,9	25,0	25,1	25,5
---------------------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

E, мВ	307	328	342	370	388	488	517	606	646
-------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Построить интегральную и дифференциальную кривые титрования и рассчитать массу хлорида натрия в анализируемом растворе.

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 9**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Общая характеристика инструментальных методов анализа: применение в качественном и количественном анализе. Методы прямых определений и основанные на титровании. Основные методы прямых количественных определений – градуировочного (калибровочного) графика, стандарта, добавок.

2. Навеску сплава 1,2005 г обработали и получили сульфатно-аммиачный раствор, из которого электролизом при постоянной силе тока 0,5000 А полностью выделили на платиновом катоде никель за 9,0 минут. Рассчитать массовую долю никеля в сплаве.

3. Рассчитать массовую долю меди в образце, если навеску образца массой 1,00 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл в присутствии избытка 8- оксихинолина и оптическая плотность полученного раствора при  $\lambda = 410$  нм и толщине поглощающего слоя 30 мм составила 0,675. Молярный коэффициент поглощения комплекса меди с 8-оксихинолином равен  $5,2 \cdot 10^3 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.



**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 10**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Электрохимические методы анализа. Теоретические основы потенциометрического метода. Электроды сравнения и индикаторные, их характеристика. Прямая потенциметрия и потенциометрическое титрование. Способы нахождения конечной точки титрования.

2. Плотность раствора хлората калия 1,02 г/мл. К 25,00 мл раствора прибавили 25,00 мл раствора сульфата железа(II) с молярной концентрацией 0,120 моль/л. На титрование остатка  $\text{FeSO}_4$  пошло 4,95 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  с молярной концентрацией эквивалента 0,011 моль/л. Вычислите массовую долю  $\text{KClO}_3$  в растворе.

3. При кулонометрическом титровании 10,0 мл раствора дихромата калия электрогенерируемым железом(II) потребовалось 12,5 с при силе тока 200 мкА. Написать уравнения электрохимических реакций и рассчитать молярную концентрацию эквивалента дихромата калия в анализируемом растворе.

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 11**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Электрохимические методы анализа. Полярография. Механизм возникновения полярографической волны. Уравнение Ильковича. Количественное полярографическое определение.

2. Для анализа отобрали 20,0 мл сточной воды, содержащей соединения железа, окислили их до железа(III) и осадили в виде гидроксида. Промытый осадок растворили в хлороводородной кислоте и оттитровали 4,05 мл 0,0505 М раствора комплексона III. Вычислите массовую концентрацию железа в сточной воде (мг/л).

3. При определении содержания этилового спирта к 2 мл анализируемого раствора добавили 1 мл раствора пропанола, 1 мл раствора трихлоруксусной кислоты и после герметизации флакона ввели 2 мл  $\text{NaNO}_2$ . После установления равновесия во флаконе провели парофазный газохроматографический анализ и на хроматограмме обнаружили пики, соответствующие этилнитриту (высота 152 мм) и пропилнитриту (высота 97 мм). Аналогично при тех же условиях провели анализ стандартного раствора, содержащего 0,10% этанола и получили соответствующие пики высотой 138 и 73 мм. Рассчитать содержание этанола в анализируемом растворе в процентах.

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 12**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Электрохимические методы анализа. Теоретические основы амперометрии. Амперометрическое титрование. Выбор рабочего потенциала и виды кривых титрования.

2. При электролизе раствора нитрата свинца на аноде выделилось 0,3890 г  $PbO_2$ . Определить, сколько граммов нитрата свинца содержится в литре раствора, если для анализа его взяли 50,0мл.

3. Оптическая плотность анализируемого раствора вещества А при  $\lambda = 440$  нм и толщине кюветы 10 мм равна 0,275. После добавления к 5,0 мл этого раствора 0,50 мл стандартного раствора вещества А с концентрацией 0,10 мг/мл величина оптической плотности увеличилась до 0,505. Рассчитать концентрацию и массу вещества А ( $M = 198$  г/моль) в 250 мл анализируемого раствора.

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 13**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Электрохимические методы анализа. Теоретические основы кулонометрии, законы Фарадея. Кулонометрическое титрование, определение конечной точки титрования.

2. Рассчитать массовую долю меди в руде по следующим данным: из 0,1200 г руды меди после ряда операций медь переведена в раствор в виде  $\text{Cu}^{2+}$ . При добавлении к этому раствору иодида калия выделяется иод, на титрование которого пошло 13,80 мл раствора тиосульфата натрия с титром по меди 0,006500 г/мл.

3. Нарисовать вид хроматограммы смеси, содержащей гексан, гептан и октан, если их времена удерживания составляют 60 с, 1 мин 45 с и 3 мин 31 с соответственно. Рассчитать массовую долю этих компонентов в смеси по методу внутренней нормализации, если площади их пиков на хроматограмме равны 305, 508 и 122 мм<sup>2</sup>.

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 14**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Спектральные (оптические) методы анализа. Основные характеристики электромагнитного излучения. Классификация спектральных методов.

2. Сколько процентов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaCl}$  содержится в техническом сульфате натрия, если из навески пробы массой 0,4496 г было получено 0,5535 г сульфата бария и 0,1434 г хлорида серебра. Пересчитать содержание солей на сухое вещество при влажности продукта 12,08 процента.

3. Рассчитать молярную концентрацию и массу  $\text{HCl}$  в 250,0 мл анализируемого раствора, если потенциал стеклянного рН-электрода ( $\theta = 0,057 \text{ В}$ ) в этом растворе равен +110 мВ, а в 0,010 М стандартном растворе хлороводородной кислоты +165 мВ.

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 15**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Абсорбционная молекулярная спектроскопия. Основной закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера. Принципиальная схема прибора. Качественный и количественный анализ.

2. Навеску руды, содержащей  $\text{MnO}_2$ , массой 0,1000 г обработали концентрированной  $\text{HCl}$ . Образовавшийся хлор отогнали и поглотили раствором  $\text{KI}$ . Выделившийся йод оттитровали 21,25 мл 0,05200 н  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $f_{\text{экв.}}=1$ ). Вычислить массовую долю (в %)  $\text{MnO}_2$  в руде.

3. Рассчитать молярную концентрацию ионов меди в растворе, если при анализе 15,0 мл этого раствора высота полярографической волны восстановления  $\text{Cu}^{2+}$  составила 20,0 мм, а после добавления 2,0 мл стандартного 0,0530 М раствора хлорида меди(II) высота волны увеличилась до 24,3 мм.

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 16**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Фотометрия. Сущность метода, принципиальная схема прибора. Качественный и количественный анализ. Фотометрическое титрование, виды кривых титрования.

2. Навеску каменного угля массой 1,2000 г высушили до постоянной массы 1,1614 г. Из этой навески получили 0,3037 г сульфата бария. Вычислить влажность угля, а также массовую долю серы во влажном и сухом угле.

3. Рассчитать состав смеси н-пентана, н-гептана и н-октана в массовых процентах ( $\omega, \%$ ), если площади хроматографических пиков этих углеводородов составляют 3120, 4280 и 7542 мм<sup>2</sup>, а коэффициенты чувствительности к равны 0,64, 0,70 и 0,78 соответственно. Нарисовать вид хроматограммы и для одного из компонентов указать высоту пика и его ширину у основания и на половине высоты.

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 17**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Сущность метода, принципиальная схема прибора. Качественный и количественный анализ.

2. К 2,50 мл раствора  $KClO_3$  прибавили 20,00 мл раствора  $FeSO_4$  с молярной концентрацией 0,1500 моль/л. На титрование избытка сульфата железа(II) в кислой среде пошло 5,00 мл раствора  $KMnO_4$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1089 моль/л. Рассчитайте массовую долю (%) хлората калия в растворе. Плотность раствора равна 1,02 г/см<sup>3</sup>.

3. Рассчитать молярную концентрацию ионов натрия и массу сульфата натрия в 200,0 мл анализируемого раствора, если потенциал стеклянного натрийселективного элек-трода ( $\theta = 0,056$  В) в этом растворе равен +0,112 В, а в 0,015 М стандартном растворе хлорида натрия +0,065 В.

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.



**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 18**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Хроматографические методы анализа. Классификация методов. Хроматограмма и ее описание. Основные характеристики качественного и количественного анализа.

2. Для определения содержания серы в стали ее навеску массой 4,00 г выжигали в трубчатой печи в токе кислорода. Выделившийся диоксид серы поглотили водным раствором крахмала и сразу оттитровали раствором иода. При этом затрачено 1,60 мл раствора иода с титром 0,00600 г/мл. Вычислите массовую долю серы в стали.

3. Во сколько раз уменьшится интенсивность электромагнитного излучения при прохождении его через  $5 \cdot 10^{-5}$  М раствор вещества в кювете толщиной 10 мм, если молярный коэффициент поглощения вещества  $4500 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ ? Рассчитать величины оптической плотности и пропускания исследуемого раствора.

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 19**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Газовая хроматография. Газо-жидкостный и газо-адсорбционный варианты. Аппаратурное оформление. Области применения газовой хроматографии.

2. Вычислите массовую долю хрома в стали по следующим данным. Навеску стали 1,605 г растворили и перевели хром в  $\text{CrO}_4^{2-}$ . К раствору добавили 25,0 мл раствора соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Избыток  $\text{Fe}^{2+}$  оттитровали 12,5 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  с титром по хрому 0,000490 г/мл. Предварительно установлено, что на титрование 25,0 мл соли Мора идет 24,2 мл  $\text{KMnO}_4$ .

3. Кулонометрическое определение хлороводородной кислоты в 10,00 мл раствора ведут с помощью генерируемых в катодном пространстве кулонометрической ячейки гидроксильных ионов. При силе тока 8 мА время электролиза составляет 3 мин 47 с. Рассчитать массу  $\text{HCl}$  в 250,0 мл анализируемого раствора. Написать уравнения электрохимических реакций

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 20**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Жидкостная хроматография. Ионная хроматография. Эксклюзионная хроматография. Аппаратурное оформление. Области применения жидкостной хроматографии.

2. Для установления точной концентрации раствора гидроксида натрия пипеткой отобрали 25,00 мл раствора NaOH, на титрование которого затратили 23,61 мл раствора соляной кислоты с титром 0,004023 г/мл. Вычислите: T(NaOH); T(NaOH/HCl); T(NaOH/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

3. Величина пропускания анализируемого раствора вещества А при толщине кюветы 1 см равна 53,1%. После добавления к 10,0 мл этого раствора 3,0 мл стандартного раствора вещества А с концентрацией  $1,65 \cdot 10^{-4}$  моль/л величина T уменьшилась до 45,2%. Рассчитать концентрацию и массу вещества А (M = 610 г/моль) в 250 мл анализируемого раствора.

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 21**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Плоскостная хроматография. Бумажная хроматография. Тонкослойная хроматография. Особенности качественного и количественного анализа.
  
2. Навеска кальцита массой 1,5780 г растворена в 50,00 мл соляной кислоты ( $T=0,04000$ ). По окончании реакции раствор переведен в мерную колбу на 500,0 мл и доведен до метки. На титрование 50,00 мл полученного раствора расходуется 23,45 мл раствора NaOH ( $T=0,00400$ ). Вычислить массовое содержание  $\text{CaCO}_3$  в образце (в %).
  
3. При какой величине постоянного тока следует проводить кулонометрическое титрование 3,16 мг тиосульфата натрия электрогенерируемым иодом в присутствии крахмала, чтобы до появления синей окраски потребовалось пропускать ток в течение 100 с? Написать уравнения электрохимических реакций, происходящих в кулонометрической ячейке.

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 22**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Масс-спектрометрия. Основы метода. Принципиальная схема масс-спектрометра.
  
2. Из 2,5000 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  приготовили 500,0 мл раствора. Рассчитать для полученного раствора: а) молярную концентрацию; б) молярную концентрацию эквивалента; в) титр; г) титр по  $\text{HCl}$ .
  
3. Рассчитать концентрацию ионов фтора в анализируемом растворе, если после добавления к 25,0 мл этого раствора 5,0 мл 0,010 М раствора хлорида натрия потенциал фторидселективного электрода уменьшился от +210 мВ до +157 мВ.

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 23**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Пробоотбор. Классификация проб. Особенности отбора твердых, жидких и газообразных проб.

2. Для анализа сплава, содержащего 4,5 процента цинка, взята навеска 0,4000 г. Сколько миллилитров раствора аммиака с массовой долей 3,0 % и раствора гидрофосфата натрия с массовой долей 1,0 % потребуется для стехиометрического осаждения цинка в виде  $ZnNH_4PO_4$ ?

3. На кулонометрическое титрование 10,0 мл раствора тиосульфата натрия иодом, генерируемым в кулонометрической ячейке из иодида калия, потребовалось 22 мин при силе тока 300 мА. Рассчитать количество затраченного электричества и концентрацию раствора тиосульфата натрия. Написать уравнения электрохимических реакций.

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 24**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Методы маскирования, разделения и концентрирования. Коэффициент концентрирования. Экстракция. Сорбция.

2. Определить массовую долю медного купороса в техническом препарате, если после растворения его навески (0,4565 г) в азотной кислоте и электролиза полученного раствора на платиновом катоде выделено 0,1135 г меди.

3. При фотометрическом анализе концентрированного раствора перманганата калия методом дифференциальной фотометрии в качестве раствора сравнения был выбран стандартный раствор  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией 0,060 мг/мл. При построении градуировочного графика при  $\lambda = 530$  нм были получены следующие результаты:

$C(\text{KMnO}_4)$ , мг/мл	0,020	0,040	0,060	0,080	0,10	
$A_{\text{отн}}$	-0,60	-0,30	0	0,30	0,60	Построить градуировочный график и определить концентрацию перманганата калия в растворе, если измеренная относительная оптическая плотность ( $A_{\text{отн}}$ ) этого раствора равна 0,43. Рассчитать массу $\text{KMnO}_4$ в 250 мл анализируемого раствора.

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.

**САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени АКАДЕМИКА С.П.КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**Экзаменационный билет № 25**

По дисциплине **Методы анализа веществ и материалов**

Семестр 3

Факультет 4

Специальность 152200.62

1. Погрешности анализа. Точность, правильность и прецизионность анализа. Расчет случайных и систематических погрешностей.

2. Для установки титра раствора NaOH навеска в 0,4826 г янтарной кислоты растворена в мерной колбе на 200,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора расходуется 21,05 мл раствора NaOH. Определить: а) молярную концентрацию NaOH; б) T(NaOH/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

3. Для определения меди в образце из навески его массой 0,325 г после растворения и обработки избытком аммиака было получено 250 мл окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя 20 мм при  $\lambda = 620$  нм равна 0,254. Рассчитать массовую долю меди в препарате, если молярный коэффициент поглощения аммиаката меди равен  $120 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Билет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры \_\_\_\_\_ 2013 г.

Зав. кафедрой

Платонов И.А.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» (СГАУ)

## **МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ**

*Интерактивный ресурс в системе дистанционного обучения Moodle*

Работа выполнена по мероприятию блока 1 «Совершенствование образовательной деятельности» Программы развития СГАУ на 2009 – 2018 годы по проекту «Разработка учебно-методических материалов для дисциплин 1-4 семестров нового направления подготовки бакалавров 152200 «Наноинженерия»»  
Соглашение № 1/14 от 03.06. 2013 г.

САМАРА

2013

УДК 547(075)  
ББК 24.2я7  
М54

Авторы составители: **Платонов Игорь Артемьевич,  
Рощупкина Ирина Юрьевна,  
Тупикова Елена Николаевна,  
Новикова Екатерина Анатольевна**

**Методы анализа веществ и материалов** [Электронный ресурс]: интерактивный ресурс в системе дистанц. обучения Moodle / М-во образования и науки РФ, Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С. П. Королева (нац. исслед. ун-т); авт.-сост. И. А. Платонов, И. Ю. Рощупкина, Е. Н. Тупикова, Е. А. Новикова. - Электрон. текстовые и граф. дан. (2,3 МБ). - Самара, 2013. - 1 эл. опт. диск (CD-ROM).

**Режим доступа:** <http://omdmoodle.ssau.ru/>

Интерактивный ресурс по дисциплине «Методы анализа веществ и материалов» содержит:

1. Курс лекций
2. Интерактивные тесты для контроля знаний

Предназначены для студентов 4 факультета направления подготовки бакалавров 152200.62 «Наноинженерия», изучающих дисциплину «Методы анализа веществ и материалов» в 3 семестре.

Разработано на кафедре химии.

## ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Аналитическая химия – это наука о методах и средствах химического анализа.

Химический анализ – это получение опытным путем данных о химическом составе объекта.

Метод анализа – способ определения состава безотносительно к определяемому компоненту и анализируемому объекту, включающий принцип измерения, количественное выражение связи между составом и каким-либо измеряемым свойством, отработанные приемы проведения измерений, устройства для практической реализации способа.

Методика анализа – подробное описание анализа данного объекта с использованием выбранного метода, включая совокупность проводимых операций, используемые реагенты и аппаратуру.

Аналитический сигнал может быть связан с концентрацией определяемого компонента линейно или нелинейно. Градуировка заключается в приготовлении серии стандартных растворов аналита с известной концентрацией (как правило, затем их подвергают той же обработке, что и анализируемую пробу), измерении аналитического сигнала (величины отклика прибора) для каждого из них и построении градуировочной кривой — зависимости аналитического сигнала от концентрации аналита.

Термины «анализировать» и «определять» различаются по значению. Говорит-ся, что пробу анализируют на содержание в ней одного или нескольких компонентов. Компоненты, содержание которых измеряют, называются аналитами. Процесс измерения содержания аналита называется определением. Например, в ходе анализа крови на содержание хлоридов мы определяем концентрацию хлорид-ионов. Таким образом, пробу анализируют, чтобы определить в нем содержание компонента.

Компоненты пробы можно разделить на главные (содержание более 1%), сопутствующие (0,1-1%) и следовые (менее 0,1%). Компоненты с

содержани-ем порядка частей на миллион и менее можно назвать ультраследовыми.

Анализ может быть полным или частичным в зависимости от того, определяют ли все компоненты пробы или только некоторые из них. Чаще всего в ходе анализа необходимо определить содержание одного конкретного компонента или класса веществ.

Правильность — это мера близости результата измерения к истинному значению измеряемой величины. Воспроизводимость (прецизионность) — это мера близости результатов повторных измерений между собой. Хорошая воспроизводимость не означает хорошую правильность, и наоборот.

## **КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА**

По цели проведения методы анализа делятся на качественный и количественный анализ. Задача первого — идентификация элементов, ионов или соединений, присутствующих в образце (при этом может представлять интерес и наличие лишь одного определенного вещества), задача количественного анализа — определение того, сколько данного компонента (одного или нескольких) содержится в образце. При этом образец может представлять собой твердое тело, жидкость, газ или смесь.

Качественный анализ можно проводить при помощи селективных химических реакций или с использованием аппаратуры. Образование белого осадка при добавлении раствора нитрата серебра к раствору пробы свидетельствует о наличии хлорид-ионов. В результате некоторых химических реакций возникает характерное окрашивание, свидетельствующее о наличии тех или иных классов органических соединений, например, кетонов. Инфракрасные спектры позволяют получить «отпечатки пальцев», уникальные для определенных органических соединений или их функциональных групп.

Селективная реакция или тест протекает с несколькими или многими веществами, но предпочтительно — с одним определенным веществом. Специфичная реакция или тест протекает только с одним веществом.

К сожалению, очень мало реакций являются специфичными, но многие из них обладают селективностью. Селективности можно достичь при помощи различных приемов (специальная пробоподготовка, использование селективных детекторов в измерительных приборах, направленное химическое превращение (дериватизация) определяемого).

Таким образом, лишь немногие методики анализа селективны сами по себе. Обычно селективность достигается при помощи подходящей подготовки пробы и выбора условий измерения.

Для количественного анализа данные о качественном составе образца часто бывают известны заранее (например, известно, что кровь содержит глюкозу). В противном случае аналитику необходимо выполнить качественные испытания прежде, чем заняться значительно более трудным количественным анализом. Современные химические измерительные системы часто обладают достаточно высокой селективностью, поэтому результаты количественных измерений одновременно являются и доказательствами качественного состава образца.

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

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

При проведении анализа **физическим методом** не используют химические реакции, а измеряют какое-либо физическое свойство вещества, которое является функцией его состава. Например, в спектральном анализе исследуют спектры излучения, возникающие при внесении вещества в пламя

горелки, электрической дуги и т. д. По наличию в спектре линий, характерных для данных элементов, определяют присутствие этих элементов в исследуемом веществе, а по яркости линий — об их количественном содержании.

При проведении анализа **физико-химическим методом** состав вещества определяют на основании измерения какого-либо физического свойства с помощью химической реакции. Например, в колориметрическом анализе содержание ионов или молекул устанавливают по степени поглощения светового потока, прошедшего через окрашенный раствор.

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

**Таблица 1 – Классификация методов анализа по массе и объёму взятого для анализа вещества**

Название	Масса и объём исследуемого вещества	
	г	мл
Макроанализ	1-10	1-100
Полумикроанализ	0,05-0,5	1-10
Микроанализ	$10^{-6}$ - $10^{-3}$	$10^{-4}$ - $10^{-1}$
Ультрамикроанализ	$10^{-9}$ - $10^{-6}$	$10^{-6}$ - $10^{-4}$
Субмикроанализ	$10^{-12}$ - $10^{-9}$	$10^{-10}$ - $10^{-7}$
Субультрамикроанализ	$10^{-12}$	$10^{-10}$

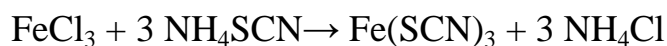
## Качественный химический анализ

Качественный анализ – раздел аналитической химии, посвященный идентификации элементов, ионов или соединений, присутствующий в образце. В химическом методе качественного анализа определяемый компонент с помощью химических реакций переводят в какое-либо химическое соединение, обладающее характерными свойствами. Такое химическое превращение называют *аналитической реакцией*, а вызывающее его вещество – *аналитическим реагентом*.

Аналитическая реакция должна приводить к таким изменениям в системе, которые можно зарегистрировать либо визуально, либо инструментально (с помощью каких-либо приборов). Важное значение имеют тип химической реакции условия и способы ее проведения. Критериями пригодности аналитической реакции для химических методов анализа является полнота и высокая скорость ее протекания.

Визуально наблюдаемым внешним эффектом может быть: изменение, исчезновение или появление окраски раствора, выделение газа (иногда с характерным запахом), выпадение или растворение осадка, образование кристаллов характерной формы (рассматривают под микроскопом).

1. Изменение, появление или исчезновение окраски раствора:



окраска

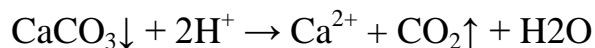
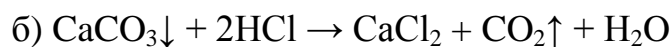
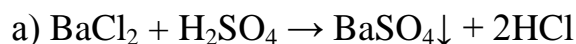
окраска

желтая

темно-красная



2. Образование или растворение осадка:



3. Выделением газа (иногда с характерным запахом):

$t^{\circ}\text{C}$



резкий запах аммиака

4. Образованием кристаллов характерной формы:

В разбавленных растворах ион  $\text{Ca}^{2+}$  образует с серной кислотой характерные игольчатые кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :



**Рисунок 1 – Кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  под микроскопом**

Большинство аналитических реакций выполняют «мокрым» способом т.е. в растворах. В качестве растворителей используют дистиллированную воду, уксусную и минеральные кислоты, растворы аммиака и щелочей. При анализе неорганических веществ реакции в растворах протекают между ионами анализируемых веществ и реактивов, а механизм протекающих реакций выражается ионным уравнением. Такие реакции называются характерными для данного иона.

Аналитические реакции можно проводить пробирочным (в пробирке), капельным (на фарфоровой пластинке или фильтровальной бумаге) или микрокристаллоскопическим (форму выпавших кристаллов наблюдают с помощью микроскопа) способами.

Анализ «сухим» способом проводят без перевода исследуемого твердого вещества в раствор. Этот способ анализа играет вспомогательную роль и применяется для предварительных испытаний. Его осуществляют с



помощью таких приемов, как проба на окрашивание пламени и получение окрашенных перлов.

Проба на окрашивание пламени основана на том, что летучие соединения некоторых элементов окрашивают бесцветное пламя в определенный цвет: натрий – в желтый, калий – фиолетовый, барий – зеленый, кальций – кирпично-красный и т. д.

Для получения окрашенных перлов в ушке платиновой или нихромовой проволоки сплавляют исследуемое вещество с тетраборатом натрия (или фосфатом натрия) и отмечают цвет образовавшегося перла. Например, зеленый цвет придают соли хрома, синий – соли кобальта.

При анализе «сухим» способом часто применяется метод растирания испытуемого твердого вещества с твердым реагентом. По характерной окраске продуктов реакции судят о присутствии в пробе соответствующих элементов или ионов. Например, при растирании кристаллов сульфата кобальта (II) с тиоцианатом аммония появляется синее окрашивание вследствие образования комплексной соли  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ .

Каждая аналитическая реакция характеризуется чувствительностью, или пределом обнаружения. Пределом обнаружения (чувствительностью) называют такое наименьшее содержание определяемого иона, при котором его можно обнаружить действием данной реакции с достаточной достоверностью (вероятностью, равной или стремящейся к единице). Различают концентрационный предел обнаружения (минимально определяемая концентрация –  $C_{min}$ , г/мл) и массовый предел обнаружения (открываемый минимум –  $m_{min}$ , мкг). Концентрационный и массовый пределы обнаружения связаны между собой соотношением ( $V$  – объем раствора, мл):

$$m_{min} = C_{min} V 10^6$$

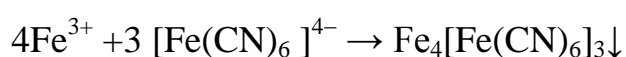
Аналитическая реакция тем чувствительней, чем меньшее количество вещества она позволяет обнаружить, то есть чем меньше ее предел обнаружения.

Чувствительность аналитических реакций не является постоянной величиной и во многих случаях зависит от условий их выполнения, а также свойств образовавшихся продуктов реакции.

Среда раствора оказывает существенное влияние на ход реакции. Например, осадки, растворимые в кислотах, не могут выпадать из растворов в присутствии кислот, а осадки, растворимые в щелочах, не выпадают из растворов в щелочной среде. Если осадок растворим в кислотах и щелочах, его можно получить только в нейтральной среде. Другим условием протекания реакции является температура раствора. Осадки, растворимые при нагревании, могут образоваться только при комнатной температуре. Некоторые аналитические реакции протекают лишь при нагревании. Присутствие в растворе посторонних ионов, даже если они и не взаимодействуют с прибавляемым реагентом, обычно снижает чувствительность аналитической реакции. Для устранения мешающего влияния посторонних ионов используют маскирование. В качестве маскирующих неорганических веществ наиболее часто применяют фториды и фосфаты щелочных металлов и аммония. Из органических соединений маскирующим действием обладают винная, лимонная, щавелевая и некоторые другие кислоты. Эти вещества образуют с мешающими ионами прочные комплексные соединения, в результате чего их мешающее действие устраняется.

Наряду с чувствительностью аналитических реакций большое значение для анализа имеет их специфичность. По этому признаку аналитические реакции делятся на:

1) Специфические реакции – реакции, аналитический эффект которых характерен только для одного иона в присутствии других ионов. Примером специфической реакции является образование темно-синего осадка «берлинской лазури» при действии гексацианоферрата(II) калия  $K_4[Fe(CN)_6]$  на катион  $Fe^{3+}$ :



или выделение газообразного  $\text{NH}_3$  с характерным запахом при действии сильных оснований (KOH или NaOH) на вещество, содержащее ион  $\text{NH}_4^+$ .

2) Избирательные (селективные) реакции дают одинаковый или сходный эффект с несколькими ионами. Степень селективности таких реакций тем выше, чем меньше число ионов, с которыми они дают положительный результат. Предельным случаем селективности является специфическая реакция.

Повысить степень селективности реакции можно изменив условия протекания реакции. Например, диметилглиоксим (реагент Чугаева) служит примером селективного реагента: в щелочной среде он реагирует с ионами  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , а в кислой – только с ионами  $\text{Pd}^{2+}$ .

Для повышения селективности реакции можно использовать *маскирование*, т.е. переводение мешающих ионов в реакционно инертную форму. Например, для обнаружения  $\text{Co}^{2+}$  в присутствии  $\text{Fe}^{3+}$  с помощью KSCN, реакцию проводят в присутствии ионов  $\text{F}^-$ . При этом ионы  $\text{Fe}^{3+}$  связываются в комплекс  $[\text{FeF}_4]^-$  и не мешают определению ионов  $\text{Co}^{2+}$ , тем самым селективность реакции повышается.

3) Групповые реакции предназначены для разделения ионов на группы на основании их одинакового отношения к действию некоторых реагентов, называемых групповыми реагентами.

Реагируя в одних и тех же условиях, данные ионы образуют соединения с близкими свойствами – малорастворимые осадки или устойчивые растворимые комплексы. Это и позволяет разделить сложную смесь на более простые составные части.

Применяя различные групповые реагенты катионы классифицируют по *аналитическим группам*. Наиболее распространенными являются *сероводородная (сульфидная)* и *кислотно-основная* классификации катионов, которым соответствуют *сероводородный (сульфидный)* и *кислотно-основной* методы качественного химического анализа (таблица 1). Сероводородный

метод анализа в настоящее время применяется редко, так как он требует получения и применения токсичного сероводорода.

**Таблица 1 – Аналитические группы катионов**

Аналитическая группа	Катионы	Групповой реагент	Аналитическая форма
Сероводородная классификация			
I	$K^+, Na^+, NH_4^+, Mg^{2+}$		
II	$Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$	$(NH_4)_2CO_3 + NH_4OH + NH_4Cl, pH \sim 9$	$KtCO_3 \downarrow$
III	$Zn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}$	$(NH_4)_2S + NH_4OH + NH_4Cl, pH \sim 9$	$Kt(OH)_m \downarrow$
IV	$Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Hg^{2+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}$	$H_2S + HCl, pH \sim 0,5$	$KtS \downarrow$
V	$Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}$	HCl	$Kt_nCl_m$
Кислотно-основная классификация			
I	$K^+, Na^+, NH_4^+$	–	–
II	$Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}$	HCl	$Kt_nCl_m$
III	$Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$	$H_2SO_4$	$KtSO_4 \downarrow$
IV	$Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}$	$NaOH_{изб.}, NH_4OH_{изб.}$	$KtO^{n-}, Kt(OH)_m \downarrow$
V	$Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}$	$NaOH_{изб.}, NH_4OH_{изб.}$	$Kt(OH)_m \downarrow$
VI	$Cu^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}$	$NaOH_{изб.}, NH_4OH_{изб.}$	$Kt(OH)_m \downarrow, [Kt(NH_3)_4]^{2+}$

Общепринятой классификации анионов не существует. Чаще всего принимают во внимание растворимость солей бария и серебра тех или иных анионов и их окислительно-восстановительные свойства в водных растворах.

По растворимости солей бария и серебра анионы делят на три группы (таблица 2).

По окислительно-восстановительным свойствам анионы делят на анионы-окислители, в которых элемент проявляет высшую степень окисления ( $CrO_4^{2-}, MnO_4^-, NO_3^-$ ); анионы-восстановители ( $Cl^-, Br^-, S^{2-}$ ), в них элемент проявляет низшую степень окисления и индифферентные анионы, не

проявляющие в разбавленных растворах ни окислительных, ни восстановительных свойств ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ). Окислительно-восстановительные свойства некоторых анионов с промежуточной степенью окисления элемента ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) зависят от условий проведения реакций.

**Таблица 2 – Аналитические группы анионов**

Аналитическая группа	Анионы	Групповой реагент	Аналитическая форма
I	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ , $(\text{BO}_2)^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{SiO}_3^{2-}$	Раствор $\text{BaCl}_2$ в нейтральной или слабощелочной среде	$\text{Ba}_n\text{An}_2\downarrow$
II	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{IO}_3^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{S}^{2-}$	Раствор $\text{AgNO}_3$ в азотнокислой среде	$\text{Ag}_n\text{An}\downarrow$
III	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$	–	–

В качественном анализе применяют систематический подход, при котором открытие ионов ведется в строгой последовательности путем выделения групп катионов и анионов с помощью групповых реагентов. После чего внутри каждой группы с помощью тех или иных реакций разделяют и открывают индивидуальные катионы и анионы.

## ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В основе титриметрического метода анализа лежит точное измерение объемов растворов двух веществ, реагирующих между собой. В основе всех расчетов титриметрического метода анализа лежит закон эквивалентов.

$$v_{\text{экв}_1} = v_{\text{экв}_2}$$

Эквивалент – условная частица, соответствующая одному иону водорода в кислотно-основных и ионно-обменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Если обозначить количество ионов водорода или электронов, которым соответствует (высвобождает, присоединяет или каким-либо другим образом эквивалентна) молекула, символом  $z$ , то эквивалент для молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  может быть представлен в виде  $1/z \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , причем в кислотно-основной или ионно-обменной реакции  $z = 1$  или  $z = 2$  в зависимости от того, сколько (1 или 2) иона водорода замесились, а в окислительно-восстановительной  $z = 2$  (если  $\text{SO}_4^{2-}$  восстанавливается до  $\text{SO}_2$ ),  $z = 6$  (если  $\text{SO}_4^{2-}$  восстанавливается до  $\text{S}^0$ ) и  $z = 8$  (если  $\text{SO}_4^{2-}$  восстанавливается до  $\text{S}^{2-}$ ).

По характеру химической реакции, лежащей в основе определения вещества, методы титриметрического анализа подразделяют на следующие группы:

1. Кислотно-основное титрование
2. Окислительно-восстановительное титрование
3. Комплексометрическое титрование
4. Осадительное титрование

Титрование – это постепенное прибавление титрованного раствора реагента (титранта) к анализируемому раствору для определения точки эквивалентности.

Точка эквивалентности – момент титрования, когда достигнуто эквивалентное соотношение реагирующих веществ. Достигнув точки эквивалентности, титрование заканчивают и отмечают объем раствора, пошедший на данную реакцию. Точку эквивалентности (т.э.) определяют по

изменению окраски индикатора (химического индикатора) или с помощью инструментальных индикаторов, приборов фиксирующих изменение какого-то свойства среды в процессе титрования.

Индикаторы – это вещества, которые изменяют свое строение и физические свойства при изменении среды. В области точки эквивалентности индикатор изменяет свой цвет, образует осадок или вызывает какой-то другой наблюдаемый эффект. Индикаторы – это вещества, которые позволяют с известной степенью достоверности установить конечную точку титрования (к.т.т.). При правильном выборе индикатора точка эквивалентности (т.э.) должна совпадать с конечной точкой титрования (к.т.т.). На практике между этими точками наблюдается некоторая разница. Чтобы погрешность титрования была минимальной, необходимо чтобы разница между точкой эквивалентности и точкой конца титрования тоже была минимальной.

К реакциям, применяемым в количественном объемном анализе, предъявляются следующие требования:

1. Реакция должна протекать в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции и должна быть практически необратима. Результат реакции должен отражать количество анализируемого вещества. Константа равновесия реакции должна быть больше 108.

2. Реакция должна протекать без побочных реакций, иначе нельзя применять закон эквивалентов:

3. Реакция должна протекать с достаточно большой скоростью, т.е. за 1-3 секунды.

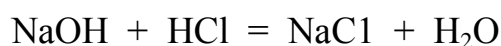
4. Должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности. Окончание реакции должно определяться достаточно легко и просто.

Достоинства титриметрического анализа: быстрота определения; простота оборудования; возможность автоматизации; точность (относительная погрешность 0,1 – 0,01 %). Титриметрический метод анализа

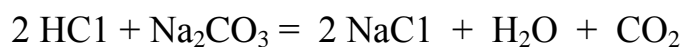
используется для определения неорганических и органических веществ. Титрование можно проводить в водных и неводных средах.

При проведении титриметрического анализа применяют растворы реактивов с точной концентрацией. Растворы реактивов с точной концентрацией называют *титрантами* (вторичными стандартными или рабочими растворами). Концентрацию титрантов устанавливают с помощью специальных веществ, называемых стандартами (первичными стандартами или установочными веществами).

Процесс определения концентрации вторичного стандартного раствора титрованием по первичному стандартному раствору называется стандартизацией раствора. Например, при титровании щелочи используют соляную кислоту, которая является титрантом или вторичным раствором:



Концентрацию раствора HCl устанавливают по точной навеске стандарта – соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (первичного раствора)



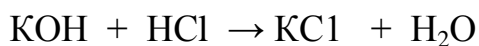
Они должны иметь: 1 – большую молярную массу, так как это снижает ошибку при взвешивании; 2 – постоянный состав, отвечающий определенной формуле и не изменяющейся при хранении, высушивании, взвешивании; 3 – они должны легко очищаться кристаллизацией; 4 – быть устойчивыми к окислению, не поглощать влагу и  $\text{CO}_2$  из воздуха.

Для приготовления титрантов и растворов стандартов применяют также специальные стандарт-титры – *фиксаналы* (раствор или сухое вещество, запаянное в ампулу, с точно известной концентрацией). Растворение содержимого фиксанала в мерной колбе позволяет сразу получать титрованный раствор, это значительно сокращает время на приготовление титрованного раствора.

Титрование можно выполнить различными способами. Различают: прямое, обратное и заместительное титрование.



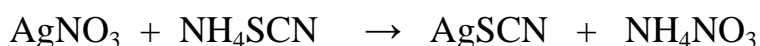
Прямое титрование – к раствору определяемого вещества (KOH) добавляют небольшими порциями титрант – HCl (рабочий раствор).



Определяемое вещество непосредственно реагирует с титрантом. В этом случае закон эквивалентов можно записать следующим образом:

$$v(1/z \cdot \text{KOH}) = v(1/z \cdot \text{HCl})$$

Обратное титрование – используют два титранта. Сначала к анализируемому раствору добавляют избыток одного титрованного раствора – титранта № 1 ( $\text{AgNO}_3$ ). Не прореагировавший титрант № 1 оттитровывают другим стандартным раствором – титрантом № 2 ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ). Количество израсходованного титранта № 1 на взаимодействие с определяемым веществом определяют по разнице между добавленным объемом ( $V_1$ ) и объемом ( $V_2$ ), пошедшим на титрование титранта-2.

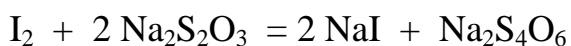
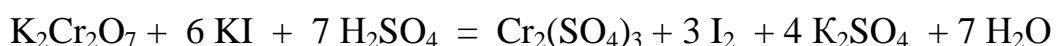


При использовании обратного титрования закон эквивалентов можно записать таким образом:

$$v(1/z \cdot \text{NaCl}) = v(1/z \cdot \text{AgNO}_3) - v(1/z \cdot \text{NH}_4\text{SCN})$$

$$v(1/z \cdot \text{NaCl}) = C(1/z \cdot \text{AgNO}_3) \cdot V_1 - C(1/z \cdot \text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V_2$$

Заместительное титрование применяют в тех случаях, когда прямое или обратное титрование вещества невозможно или вызывает затруднение, т.е. непосредственная реакция исследуемого вещества и реагента не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к реакциям, применяемым в титриметрии. К определяемому веществу добавляют какой-либо реагент, при взаимодействии с которым количественно выделяется продукт реакции. А затем продукт реакции титруют подходящим титрантом.



Закон эквивалентов для заместительного титрования можно записать так:

$$v(1/z \cdot K_2Cr_2O_7) = v(1/z \cdot I_2) = v(1/z \cdot Na_2S_2O_3)$$

Согласно закону эквивалентов, количество вещества эквивалента определяемого вещества и продукта реакции одинаковы. Поэтому расчет можно выполнять, считая, что никакой промежуточной реакции не было:

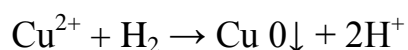
$$v(1/z \cdot K_2Cr_2O_7) = v(1/z \cdot Na_2S_2O_3)$$

## ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДА АНАЛИЗА

Гравиметрический анализ заключается в выделении вещества в чистом виде и его взвешивании. Чаще всего такое выделение проводят осаждением. Реже определяемый компонент выделяют в виде летучего соединения (методы отгонки). В ряде случаев гравиметрия — лучший способ решения аналитической задачи, например при анализе образцов с содержанием определяемого компонента более 0,1%, особенно если требуется проанализировать ограниченное число проб. Погрешность определения не превышает 0,1—0,2%. Гравиметрия — это абсолютный (безэталонный) метод.

Недостатком гравиметрических методов является длительность определения, особенно при серийных анализах большого числа проб, а также неселективность — реагенты-осадители за небольшим исключением редко бывают специфичными. Поэтому часто необходимы предварительные разделения.

**Методы выделения** основаны на выделении определяемого вещества в твердую фазу в элементарном виде. Например, при определении сульфата меди в образце, содержащем индифферентные примеси, навеску образца растворяют и осаждают образовавшиеся ионы меди в виде металла



Осадок отфильтровывают, промывают, высушивают и взвешивают на аналитических весах. Измерив массу выделенной меди рассчитывают массу сульфата меди и его массовую долю в образце.

**Методы отгонки** основаны на измерении точной массы выделившихся в процессе анализа газообразных продуктов. Методы отгонки применяются в нескольких вариантах:

а) определяемое вещество отгоняют из точной навески исследуемого образца и по уменьшению ее массы судят о содержании летучего компонента, например, таким способом определяют количество гигроскопической влаги в веществе и кристаллизационной воды в солях,

высушивая навеску образца при определенной температуре до постоянной массы;

б) определяемое вещество переводят химическим путем в летучее состояние и отгоняют, например, при анализе силикатов, содержащейся в них диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ) действием плавиковой кислоты ( $\text{HF}$ ) переводят в летучий продукт – тетрафторид кремния ( $\text{SiF}_4$ ), который отгоняют из образца и по убыли массы навески рассчитывают содержание кремния;

в) определяемое вещество переводят в летучее состояние, отгоняют и поглощают каким-либо поглотителем, по увеличению массы которого рассчитывают содержание компонента, например, при определении карбоната кальция в известняке выделяют  $\text{CO}_2$  (действием на  $\text{CaCO}_3$  кислоты или прокаливанием), пропускают его через газопоглотительную трубку с натронной известью или аскаритом, по увеличению массы трубки определяют массу поглощенного углекислого газа и рассчитывают массу и массовую долю карбоната кальция в анализируемом образце.

**Методы осаждения** основаны на довольно простой общей схеме определения, когда навеску анализируемого образца ( $m_{\text{нав}}$ ), содержащего определяемое вещество (A), переводят в раствор и добавляют избыток реагента-осадителя (B). Образовавшийся осадок (осаждаемая форма  $AaBb$ ) отфильтровывают, промывают, высушивают (прокалывают) до постоянной массы (весовая, или гравиметрическая форма C) и взвешивают на аналитических весах:



Зная точную массу и состав весовой формы можно вычислить массу и массовую долю определяемого вещества в анализируемом образце.

Аналитическим сигналом в гравиметрии является масса. Гравиметрическое определение состоит из нескольких этапов:

1. Взятие навески анализируемого образца и перевод её в раствор
2. Осаждение соединения, содержащего определяемое вещество (перевод в осаждаемую форму).

3. Фильтрация полученной смеси для отделения осадка от надосадочной жидкости.
4. Промывание осадка для удаления надосадочной жидкости и адсорбированных примесей с его поверхности.
5. Высушивание при низкой температуре для удаления воды или при высокой температуре для превращения осадка в более подходящую для взвешивания форму (гравиметрическую форму).
6. Взвешивание полученного осадка.

Большинство аналитических методов использует зависимость между измеряемым физическим свойством  $y$  и количеством определяемого вещества (или его концентрацией), которая в идеальном случае (отнюдь не всегда) линейна:

$$C = k \cdot y$$

где  $k$  – константа. Обычно значение  $k$  находят эмпирически, измеряя сигнал  $y$  от одного или более образцов с известной концентрацией.

В гравиметрии  $k$  — это гравиметрический фактор  $F$ , который можно рассчитать непосредственно из общеизвестных констант. В общем случае:

$$F = \frac{a \cdot M_{\text{опр}}}{c \cdot M_{\text{гр}}}$$

где  $M_{\text{опр}}$  – молекулярная масса определяемого вещества,  $M_{\text{гр}}$  – молекулярная масса гравиметрической формы,  $a$  и  $c$  — числа, необходимые для уравнивания числа молей определяемого вещества и гравиметрической формы.

Тогда процентное содержание определяемого вещества в образце рассчитывается по формуле:

$$\omega(A) = \frac{m_{\text{гр}} \cdot F}{m_{\text{нав}}}$$

К осадкам в гравиметрии предъявляют ряд довольно жестких требований.

1. Осадок должен быть практически нерастворимым. Определяемый компонент должен выделяться в осадок количественно, при этом его концентрация в растворе после осаждения не должна превышать 10 М. Осаждение считается количественным, когда остаточное количество осаждаемого вещества лежит за пределами точности взвешивания на аналитических весах (0,0002 г).

2. Осадок должен выделяться в форме, удобной для его отделения от раствора и промывания, и по возможности быть крупнокристаллическим, если он кристаллический, или хорошо скоагулированным, если он аморфен. Важно, чтобы он был однородным по дисперсности.

3. Осадок должен быть чистым, т. е. не содержать посторонних примесей.

Требования к гравиметрической форме.

1. Гравиметрическая форма должна быть стехиометрическим соединением известного состава.

2. Она должна быть устойчива.

3. Желательно, чтобы значение  $F$  было мало (для снижения относительной погрешности результата определения нужного компонента).

Расчет массы навески ( $m_{\text{нав}}$ ) анализируемого образца (пробы) проводят исходя из заданной массы весовой формы с учетом возможной массовой доли определяемого компонента в пробе  $\omega$  (А) и характера получаемого осадка. В результате многочисленных исследований оптимальной массой весовой формы принято считать для аморфных осадков 0,1-0,2 г, для кристаллических – 0,1-0,5 г. Такая масса весовой формы обеспечивает относительную погрешность её взвешивания на аналитических весах менее 0,1%, что соответствует точности гравиметрического анализа .

## ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

К оптическим методам анализа относят физико-химические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения излучения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения. Оптические методы включают в себя большую группу спектральных методов анализа.

Спектр (лат.) – набор простых колебаний, расположенных в определенном порядке. Спектры бывают непрерывные, линейчатые и полосатые. Все эти спектры встречаются у нагретых тел и называются эмиссионными спектрами испускания. Любое вещество поглощает те виды излучения, которые оно испускает в нагретом состоянии, т.е. спектры поглощения – абсорбционные. По спектрам поглощения и испускания можно определить природу вещества (качественный анализ), а по интенсивности спектральных линий – количество вещества (количественный анализ). В методах атомной спектроскопии мы имеем дело с узкими линейчатыми спектрами, а в методах молекулярной спектроскопии – с широкими слабоструктурированными спектрами. Это определяет возможность их применения в количественном анализе и требования, предъявляемые к измерительной аппаратуре – спектральным приборам.

Спектральную область делят на три части: ультрафиолетовую (УФ),  $\lambda = 200 - 400$  нм; видимую,  $\lambda = 400 - 760$  нм; инфракрасную (ИК)  $\lambda > 760$  нм. Природа полос поглощения в УФ и видимой областях обусловлена электронными переходами; в ИК области – колебаниями атомов в молекуле поглощающего вещества.

Спектр поглощения вещества в видимой области ( $760 \text{ нм} > \lambda > 400 \text{ нм}$ ) и его цвет, воспринимаемый человеческим глазом, взаимосвязаны между собой. Цвет – свойство света вызывать определенное зрительное ощущение в соответствии со спектральным составом отражаемого или испускаемого излучения. Отдельные узкие участки спектра видимого излучения дают

цветовое ощущение семи основных цветов и множества различных оттенков между ними (таблица 1).

**Таблица 1 – Основные цвета спектра**

Основной цвет	$\lambda$ , нм
Красный	760 – 650
Оранжевый	650600
Желтый	600560
Зеленый	560490
Голубой	490450
Синий	450420
Фиолетовый	420400

### **Типы анализа**

По характеру взаимодействия излучения с исследуемым веществом (по поглощению излучения) и способу его измерения различают: абсорбционную спектроскопию; нефелометрию; турбидиметрию; люминесцентный анализ.

1 Абсорбционная спектроскопия, т.е. анализ по поглощению излучения (света):

– спектрофотометрический анализ – основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определенной длине волны ( $\lambda$ ), эта спектральная линия соответствует максимуму кривой поглощения данного вещества;

– фотоколориметрический анализ – основан на измерении интенсивности окраски исследуемого окрашенного раствора или сравнении ее с интенсивностью окраски стандартного раствора.

2 Анализ, основанный на использовании рассеяния света взвешенными частицами (нефелометрия) и поглощении света в результате светорассеяния (турбидиметрия).



3 Люминесцентный анализ основан на измерении вторичного излучения, возникающего в результате взаимодействия излучения с исследуемым веществом. При облучении ультрафиолетовым светом вещество дает вторичное излучение.

Наибольший практический интерес находят методы первой группы.

В фотометрическом анализе используют поглощение электромагнитного излучения в УФ, видимой и ИК областях спектра. Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400 – 760 нм. Это объясняется возможностью получения множества интенсивно окрашенных органических и неорганических соединений, пригодных для их фотометрического определения в видимой области спектра с помощью достаточно несложных и относительно недорогих приборов. Химические реакции, используемые в фотометрическом анализе, несмотря на различия в их химизме, должны обязательно сопровождаться возникновением или ослаблением светопоглощения раствора. Как и каждая реакция, используемая в количественном анализе, цветная реакция должна протекать избирательно, быстро, полностью и воспроизводимо. Кроме того, окраска образующейся аналитической формы должна быть устойчивой во времени и к действию света, а поглощение раствора, несущее информацию о концентрации поглощающего вещества, должно подчиняться физическим законам, связывающим поглощение и концентрацию, конкретно – закону Бугера – Ламберта – Бера.

Фотометрический анализ относится к абсорбционным методам, т.е. основан на измерении поглощения света веществом. Он включает спектрофотометрию, фотоколориметрию и визуальную фотометрию, которую обычно называют колориметрией.

Каждое вещество поглощает излучение с определенными (характерные только для него) длинами волн, т.е. длина волны поглощаемого излучения

индивидуальна для каждого вещества, и на этом основан качественный анализ по светопоглощению.

Основой количественного анализа является закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon l c$$

где  $A = -\lg(I/I_0) = -\lg T$  – оптическая плотность;

$I_0$  и  $I$  – интенсивность потока света, направленного на поглощающий раствор и прошедшего через него;

$c$  – концентрация вещества, моль/л;

$l$  – толщина светопоглощающего слоя;

$\varepsilon$  – молярный коэффициент светопоглощения;

$T$  – коэффициент пропускания.

Для определения концентрации анализируемого вещества наиболее часто используют следующие методы: 1) молярного коэффициента светопоглощения; 2) градуировочного графика; 3) добавок; 4) дифференциальной фотометрии; 5) фотометрического титрования.

**Метод молярного коэффициента поглощения.** При работе по этому методу определяют оптическую плотность нескольких стандартных растворов  $A_{ст}$ , для каждого раствора рассчитывают  $\varepsilon = A_{ст} / (lc_{ст})$  и полученное значение  $\varepsilon$  усредняют. Затем измеряют оптическую плотность анализируемого раствора  $A_x$  и рассчитывают концентрацию  $c_x$  по формуле

$$c_x = A_x / (\varepsilon l).$$

Ограничением метода является обязательное подчинение анализируемой системы закону Бугера-Ламберта-Бера, по крайней мере, в области исследуемых концентраций.

**Метод градуировочного графика.** Готовят серию разведений стандартного раствора, измеряют их поглощение, строят график в координатах  $A_{ст} - C_{ст}$ . Затем измеряют поглощение анализируемого раствора и по графику определяют его концентрацию.

**Метод добавок.** Этот метод применяют при анализе растворов сложного состава, так как он позволяет автоматически учесть влияние «третьих» компонентов. Сущность его заключается в следующем. Сначала определяют оптическую плотность  $A_x$  анализируемого раствора, содержащего определяемый компонент неизвестной концентрации  $c_x$ , а затем в анализируемый раствор добавляют известное количество определяемого компонента ( $c_{ст}$ ) и вновь измеряют оптическую плотность  $A_{x+ст}$ .

Оптическая плотность  $A_x$  анализируемого раствора равна

$$A_x = \varepsilon l c_x,$$

а оптическая плотность анализируемого раствора с добавкой стандартного

$$A_{x+ст} = \varepsilon l (c_x + c_{ст}).$$

Концентрацию анализируемого раствора находим по формуле:

$$c_x = c_{ст} A_x / (A_{x+ст} - A_x).$$

**Метод дифференциальной фотометрии.** Если в обычной фотометрии сравнивается интенсивность света, прошедшего через анализируемый раствор неизвестной концентрации, с интенсивностью света, прошедшего через растворитель, то в дифференциальной фотометрии второй луч света проходит не через растворитель, а через окрашенный раствор известной концентрации – так называемый раствор сравнения.

Фотометрическим методом можно определять также компоненты смеси двух и более веществ. Эти определения основаны на свойстве аддитивности оптической плотности:

$$A_{см} = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

где  $A_{см}$  - оптическая плотность смеси;  $A_1, A_2, A_n$  – оптические плотности для различных компонентов смеси.

В неорганическом фотометрическом анализе наиболее часто используют реакции комплексообразования ионов определяемых элементов с неорганическими и, особенно, с органическими реагентами; реже – реакции

окисления-восстановления, синтеза и других типов. В органическом фотометрическом анализе чаще применяют реакции синтеза окрашенных соединений, которыми могут быть азосоединения, полиметиновые и хинониминовые красители, ациформы нитросоединений и др. Иногда используют собственную окраску веществ.

Неограниченные возможности не только для качественного анализа, но и для определения строения молекул вновь синтезированных веществ, имеет ИК-спектроскопия. В основе метода – неповторимость ИК спектра соединения. Спектры каждого соединения имеют так называемые характеристические полосы поглощения при определенных длинах или частотах, которые отвечают конкретным атомным связям или функциональным группировкам. Так, характеристическая полоса поглощения – ОН – группы проявляется при различных частотах в соединениях:

- карбоновые кислоты (мономеры) – 1280-1380  $\text{см}^{-1}$ ;
- карбоновые кислоты (димеры) – 2500-3100  $\text{см}^{-1}$ ;
- первичные спирты – 3200-3400  $\text{см}^{-1}$ .

По частоте характеристической полосы можно судить не только о наличии определенной функциональной группы, но и принадлежности вещества к тому или иному классу соединений. Как правило, отсутствие в ИК спектре данной полосы, указывает на то, что соответствующей группы в исследуемом веществе нет. Однако, например, колебания  $\text{—CC}\equiv\text{—}$  связи в молекулах с высокой симметрией (например, если связь находится в центре молекулы) не проявляются. Иногда искомая полоса перекрывается за счет примесных соединений, или происходит совпадение частот характеристических полос различных функциональных групп. В этом случае следует прибегнуть к другим методам анализа. В настоящее время опубликованы атласы и таблица ИК спектров свыше 20 тыс. соединений, что облегчает проведение анализа.

**Эмиссионный спектральный анализ** основан на получении и изучении спектров испускания (эмиссионных спектров). По положению и

относительной интенсивности отдельных линий в этих спектрах проводят качественный спектральный анализ. Сравнивая интенсивность специально выбранных спектральных линий в спектре пробы с интенсивностью тех же линий в спектрах эталонов, определяют содержание элемента, выполняя, таким образом, количественный спектральный анализ.

Качественный спектральный анализ основан на индивидуальности эмиссионных спектров каждого элемента и сводится, как правило, к определению длин волн линий в спектре и установлению принадлежности этих линий тому или иному элементу. Расшифровка спектров осуществляется либо на стилоскопе (визуально), либо, чаще всего, на спектропроекторе или микроскопе после фотографирования спектров на фотопластинку.

Количественный спектральный анализ основан на том, что интенсивность спектральных линий элемента зависит от концентрации этого элемента в пробе. Зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации имеет сложный характер. В некотором интервале концентраций при постоянстве условий возбуждения эта зависимость выражается эмпирическим уравнением Б.Б. Ломакина:

$$I = a c^b,$$

где  $I$  - интенсивность спектральной линии;  $a$  - постоянная, объединяющая свойства линии (искровая, дуговая линия, узкая, широкая), условия возбуждения (скорость испарения, скорость диффузии) и другие факторы;  $c$  - концентрация элемента в пробе;  $b$  - коэффициент самопоглощения.

Физическую основу *атомно-абсорбционной спектроскопии* составляет поглощение резонансной частоты атомами в газовой фазе. Если на невозбужденные атомы направить излучение света с резонансной частотой поглощения атомов, то излучение будет поглощаться атомами, а его интенсивность уменьшится. И таким образом, если в эмиссионной спектроскопии концентрация вещества связывалась с интенсивностью

излучения, которое было прямо пропорционально числу возбужденных атомов, то в атомно-абсорбционной спектроскопии аналитический сигнал (уменьшение интенсивности излучения) связан с количеством невозбужденных атомов.

Число атомов в возбужденном состоянии не превышает 1-2% от общего числа атомов определяемого элемента в пробе, поэтому аналитический сигнал в атомно-абсорбционной спектроскопии оказывается связанным с существенно большим числом атомов, чем в эмиссионной спектроскопии, и, следовательно, в меньшей степени подвержен влиянию случайных колебаний при работе атомно-абсорбционного спектрофотометра.

Уменьшение интенсивности резонансного излучения в условиях атомно-абсорбционной спектроскопии подчиняется экспоненциальному закону убывания интенсивности в зависимости от длины оптического пути и концентрации вещества, аналогичному закону Бугера-Ламберта-Бера. Если  $I_0$  - интенсивность падающего монохроматического света, а  $I$  - интенсивность этого света, прошедшего через пламя, то величину  $\lg(I_0/I)$  можно назвать оптической плотностью. Концентрационная зависимость оптической плотности выражается уравнением

$$\lg(I_0/I) = A = k l c,$$

где  $k$  - коэффициент поглощения;  $l$  - толщина светопоглощающего слоя (пламени);  $c$  - концентрация.

В практике атомно-абсорбционного анализа для количественных определений обычно применяют метод градуировочного графика и метод добавок. Метод имеет также ряд ограничений. Атомно-абсорбционным методом не определяются элементы, резонансные линии которых лежат в далеком ультрафиолете (углерод, фосфор, галогены и др.).

### ***Фотометрическое титрование***

В этом методе конец титрования определяется по резкому изменению оптической плотности исследуемого раствора. Титрование проводят,

последовательно измеряя светопоглощение титруемого раствора при определенной длине волны, соответствующей максимуму в спектре поглощения этого вещества, либо титранта, либо прибавленного индикатора. По результатам измерения строят кривую титрования в координатах  $A$  – объем прибавленного титранта. Резкий излом на кривой титрования наблюдается редко, а потому конец титрования находят экстраполяцией линейных участков кривой титрования. Точка пересечения этих кривых отвечает точке эквивалентности. Фотометрическое титрование – это титрование с измерением  $A$  как на фотоколориметрах, так и на спектрофотоколориметрах. Метод обладает селективностью, большей чувствительностью и точностью.

### ***Методы нефелометрии и турбидиметрии***

Количественный анализ, основанный на регистрации параметров рассеяния, осуществляется методами нефелометрии и турбидиметрии. Во многих случаях рассеяние увеличивается с увеличением размеров дисперсных частиц и уменьшением длины волны падающего излучения. Для частиц, диаметр которых соизмерим с  $\lambda$ , интенсивность рассеяния, согласно уравнению Релея, увеличивается обратно пропорционально  $4 \lambda^{-4}$ . При увеличении размеров частиц зависимость интенсивности рассеяния от  $\lambda$  ослабляется. Нефелометрия основана на измерении интенсивности светового потока, рассеянного частицами, находящимися в растворе. При анализе вещество переводят в коллоидное состояние и по степени рассеяния определяют количество коллоидных частиц. Метод нашел применение при анализе белка, лекарственных препаратов, определении мутности воды, при дисперсном анализе порошков. Этот метод используют при анализе молекулярных масс высокомолекулярных соединений (ВМС), формы и размеров дисперсионных систем.

При турбидиметрическом анализе регистрируется световой поток, прошедший через исследуемый раствор, содержащий частицы, и ослабленный вследствие поглощения рассеянными частицами. Коэффициент

ослабления пропорционален концентрации взвешенных частиц и в определенном интервале концентраций подчиняется закону Бугера - Ламберта - Бера. При этом необходимо соблюдать условия получения коллоидных растворов и обеспечения их устойчивости, так как на размеры частиц и оптические свойства получаемых растворов оказывают влияние концентрации смешиваемых растворов, порядок и скорость смешения, температура, наличие посторонних примесей и т.д. Взвеси должны иметь малую растворимость и не оседать в процессе анализа. Для увеличения устойчивости взвесей и эмульсий анализ проводят в водно-органической среде при добавлении стабилизирующих добавок.

### Основные узлы приборов абсорбционной спектроскопии

При всем разнообразии конструкций приборов соблюдается определенный принцип их устройства (рисунок 1).

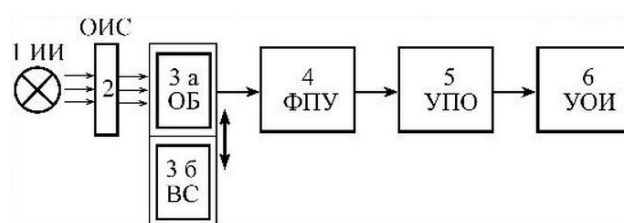


Рисунок 1 – Схема фотометра (пояснения в тесте)

1. Источник излучения. В простых приборах – это дневной свет. В более совершенных приборах – вольфрамовые лампы накаливания, ртутные лампы ( $\lambda = 254 \text{ нм}; 302 \text{ нм}; 334 \text{ нм}$ ), газонаполненные водородные ( $\lambda = 200 - 400 \text{ нм}$ ), и др..

2. Оптическая избирательная система.

Пучок света от источника света проходит через монохроматизатор (светофильтр, призма), который пропускает излучение с заданной длиной волны. Действие светофильтра основано на использовании оптических явлений: абсорбции и интерференции света (отсюда их названия). Абсорбционные светофильтры имеют небольшую прозрачность и довольно



широкую полосу пропускания ( $\Delta\lambda \geq 30$  нм). Это обычные цветные стекла. Интерференционные светофильтры обладают лучшими характеристиками: большей прозрачностью и довольно узкой шириной пропускания ( $\Delta\lambda = 5 - 10$  нм). При использовании двух последних светофильтров происходит дальнейшее сужение полос пропускания. Самые универсальные монохроматизаторы – это призмы из стекла, кварца, галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. С их помощью можно получить в широком интервале длин волн свет высокой монохроматичности. Кюветы при этом изготавливают из тех же материалов. В качестве растворителей используют хлороформ,  $CCl_4$  и другие органические растворители. Требования к растворителям: – не должны поглощать свет, т.е. должны быть оптически прозрачными; – не должны вступать в химическую реакцию с исследуемым веществом; – хорошо растворять исследуемое вещество. Источником монохроматического излучения в УФ, видимой и ИК областях служит лазер, который испускает излучение определенной, дискретной длины волны. Далее пучок света направляется в кювету с исследуемым раствором. Интенсивность прошедшего света измеряется приемником (рецептором). Это фотоэлементы в фотоколориметрах и фотоумножители в спектрофотометрах. К этим основным узлам следует добавить оптическую систему, состоящую из линз, зеркал и призм. Они служат для создания параллельного пучка света изменения его направления. Для уравнивания световых потоков служат диафрагмы, оптические клинья.

Система линз, зеркал и призм позволяет создать параллельный луч света или изменить направления света.

3. Кюветы с исследуемым веществом или веществом сравнения.
4. Устройство преобразования информации
5. Устройство регистрации и отображения информации

Практически обычно определяют отношение интенсивностей света, прошедшего через исследуемый раствор и через чистый растворитель или раствор сравнения, близкий по составу с исследуемым раствором.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

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

Различают *прямые и косвенные электрохимические методы*. В прямых методах используют зависимость силы тока (потенциала и т.д.) от концентрации определяемого компонента. В косвенных методах силу тока (потенциал и т. д.) измеряют с целью нахождения конечной точки титрования определяемого компонента подходящим титрантом, т.е. используют зависимость измеряемого параметра от объема титранта.

Для любого рода электрохимических измерений необходима электрохимическая цепь или электрохимическая ячейка, составной частью которой является анализируемый раствор.

### Потенциометрический метод анализа

Потенциометрические методы основаны на измерении разности потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения (т.е. *электродвижущих сил* (ЭДС) различных цепей)

Равновесный потенциал индикаторного электрода связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

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

где  $R$  - универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · К);  $T$  - абсолютная температура;  $F$  - постоянная Фарадея (96500 Кл/моль);  $n$  - число электронов, принимающих участие в электродной реакции;  $a_{Ox}$ ,  $a_{Red}$  -

активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы;

*Методы прямой потенциометрии* основаны на применении уравнения Нернста для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу электрода. Наибольшее распространение среди прямых потенциометрических методов получил метод определения рН, но создание в последнее время надежно работающих ионоселективных электродов значительно расширило практические возможности прямых методов. Показатель рН измеряют и методом потенциометрического титрования.

Для определения рН чаще всего используют стеклянный электрод. Основными достоинствами стеклянного электрода являются простота работы, быстрое установление равновесия и возможность определения рН в окислительно-восстановительных системах. К недостаткам относятся хрупкость материала электрода и сложность работы при переходе к сильнощелочным и сильнокислым растворам.

Кроме концентрации ионов водорода, прямым потенциометрическим методом с ионоселективными электродами можно определить содержание нескольких десятков различных ионов.

*Потенциометрическое титрование* основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода. Так же, как и в других титриметрических методах, реакции потенциометрического титрования должны протекать строго стехиометрически, иметь высокую скорость и идти до конца. Для потенциометрического титрования собирают цепь из индикаторного электрода в анализируемом растворе и электрода сравнения. В качестве электродов сравнения чаще всего используют каломельный или хлорсеребряный электроды.

Тип применяемого индикаторного электрода при потенциометрическом титровании зависит от свойств титриметрической смеси и ее взаимодействия с электродом. В кислотно-основном титровании используют стеклянный электрод, в окислительно-восстановительном - инертный (платиновый) электрод или электрод, обратимый по отношению к одному из ионов, содержащихся в титриметрической смеси; в осадительном – серебряный электрод; в комплексонометрическом - металлический электрод, обратимый к титруемому иону металла.

Для нахождения точки эквивалентности часто строят дифференциальную кривую в координатах  $\Delta E/\Delta V - V$ . На точку эквивалентности указывает максимум полученной кривой, а отсчет по оси абсцисс, соответствующий этому максимуму, дает объем титранта, израсходованного на титрование до точки эквивалентности. Определение точки эквивалентности по дифференциальной кривой значительно точнее, чем по простой зависимости  $E - V$ .

Основными достоинствами метода потенциометрического титрования являются высокая точность и возможность проводить определения в разбавленных растворах, в мутных и окрашенных средах, а также определять несколько веществ в одном растворе без предварительного разделения. Значительно расширяется область практического применения потенциометрического титрования при использовании неводных растворителей. Они позволяют анализировать многокомпонентные системы, которые в водном растворе определить не удастся, провести анализ веществ, нерастворимых или разлагающихся в воде, и т. д. Потенциометрическое титрование легко может быть автоматизировано. Промышленность выпускает несколько типов автотитраторов, использующих потенциометрические датчики.

К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта и

необходимость во многих случаях проводить при титровании большое количество отсчетов.

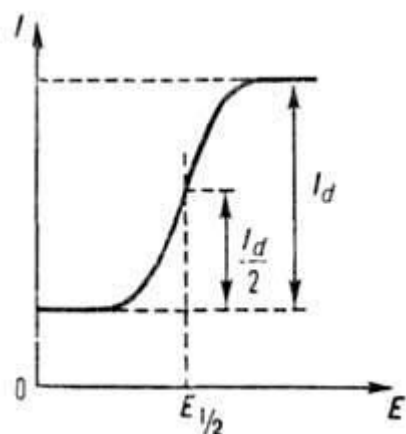
В потенциометрическом анализе основными измерительными приборами являются потенциометры различных типов. Они предназначены для измерения ЭДС электродной системы. Так как ЭДС зависит от активности соответствующих ионов в растворе, многие потенциометры позволяют непосредственно измерять также величину  $pX$  – отрицательный логарифм активности иона  $X$ . Такие потенциометры в комплекте с соответствующим ионоселективным электродом носят название *иономеров*. Если потенциометр и электродная система предназначены для измерения активности только водородных ионов, прибор называется рН-метром.

### **Вольтамперометрический метод анализа**

Вольтамперометрический метод анализа основан на использовании явления поляризации микроэлектрода, получении и интерпретации вольтамперных (поляризационных) кривых, отражающих зависимость силы тока от приложенного напряжения. Вольтамперометрия использует два электрода: рабочий поляризуемый электрод с малой поверхностью и неполяризуемый электрод сравнения. Вольтамперограмма (поляризационная кривая) позволяет одновременно получить качественную и количественную информацию о веществах, восстанавливающихся или окисляющихся на микроэлектроде (деполяризаторах), а также о характере электродного процесса. Если в качестве поляризуемого микроэлектрода применяют *ртутный капельный электрод*, метод называют *полярографией*, следуя термину, который предложил Я. Гейровский, разработавший этот метод в 1922 г.

Если в растворе присутствуют вещества, способные электрохимически восстанавливаться или окисляться (деполяризаторы), то при наложении на ячейку линейно изменяющегося напряжения (скорость не превышает 200 мВ/мин) вольтамперная кривая имеет форму волны (в отсутствии

электрохимической реакции эта зависимость линейна, как следует из закона Ома). При небольшом потенциале катода сила тока сначала медленно увеличивается с возрастанием потенциала (рисунок 1) – это так называемый *остаточный ток*, его значение имеет порядок  $10^{-7}$  А. По достижении потенциала восстановления на катоде начинается разряд ионов, определяемый диффузией, и сила тока резко возрастает, а затем становится постоянной – это предельный *диффузионный ток*.



**Рисунок 1 – Вольтамперограмма – зависимость силы тока от приложенного напряжения**

Качественной характеристикой полярографически активного вещества является величина потенциал полуволны  $E_{1/2}$  – напряжение, соответствующее половине предельного диффузионного тока. Для его определения снимают вольтамперную кривую исследуемого вещества на фоне определяемого электролита в интервале  $E$  от 0 до 2,0 В. Параллельно снимают полярограмму фона (он не должен давать полярографической волны). Найденные значения сравнивают с табличными данными.

Следует иметь в виду, что некоторые ионы восстанавливаются ступенчато и поэтому вместо одной может быть две и более волны.

На кривых различимы качественно только те ионы,  $E_{1/2}$ , которых отличаются не менее, чем на 0,2 В. В противном случае получается одна волна. Потенциал полуволны  $E_{1/2}$  характеризует природу восстанавливающегося катиона и не зависит от его концентрации. Для

разных катионов, полярографируемых в одних и тех же условиях, он неодинаков, что и позволяет открывать различные катионы в растворе. Потенциал полуволны  $E_{1/2}$  зависит, кроме природы самого восстанавливающегося вещества, от природы растворителя, фонового электролита, состава и рН анализируемого раствора, присутствия веществ-комплексообразователей, температуры. Величина потенциала полуволны открываемого или определяемого катиона должна быть меньше величины потенциала разряда ионов фонового электролита.

Количественной характеристикой анализируемого соединения в полярографии является величина предельного диффузионного тока  $I_d$  или высота волны –  $h$  (пика), которая в соответствии с уравнением Ильковича является линейной функцией концентрации.

$$I_d = 605 z D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c$$

где  $z$  - заряд иона;  $D$  – коэффициент диффузии;  $m$  – масса ртути, вытекающей из капилляра за 1 с, мг;  $t$  – время образования капли (периода капания), с.

В практике количественного полярографического анализа коэффициент пропорциональности между концентрацией вещества и силой диффузионного тока обычно устанавливают с помощью стандартных растворов. При постоянных условиях полярографирования  $D$ ,  $m$ , и  $t$  постоянны, поэтому уравнение переходит в

$$I_d = k c .$$

Для количественного определения какого-либо вещества полярографическим методом, его переводят в раствор, создают определенную среду (рН), удаляют мешающие примеси (вещества, которые имеют близкие значения  $E_{1/2}$  с деполяризатором), добавляют фон и ПАВ, удаляют растворенный кислород и полярографируют. Количественное определение проводят путем построения градуировочного графика или методом добавок.



Полярнографический метод анализа широко используют для индикации точки эквивалентности при титровании. Поскольку регистрируемым аналитическим сигналом при этом является ток, такое титрование называют *амперометрическим*. Амперометрическое титрование проводят при потенциале, соответствующем предельному диффузионному току деполяризатора – одного из участников химической реакции, и регистрируют изменение тока в ходе титрования. По кривой зависимости ток – объем титранта находят точку эквивалентности. Амперометрическое титрование возможно при использовании химической реакции, отвечающей требованиям титриметрии, в ходе которой в объеме раствора изменяется содержание полярнографически активного компонента, а, следовательно, в соответствии с уравнением Ильковича, предельный ток его электрохимического восстановления или окисления. При амперометрическом титровании следует особое внимание уделять выбору полярнографического фона, учитывая возможные побочные химические реакции, связанные с изменением равновесия химической реакции титрования и состояния ионов определяемого вещества и титранта в растворе. Перед выполнением амперометрического титрования необходимо на амперометрической установке зарегистрировать вольтамперную кривую электрохимически активного компонента. По этой кривой выбирают потенциал для титрования, соответствующий участку предельного диффузионного тока. Аналитические возможности метода амперометрического титрования широки. Этим методом можно определять практически все элементы периодической системы и большое число органических соединений, используя реакции осаждения, комплексообразования, окисления – восстановления и кислотно-основного взаимодействия. Основным достоинством метода является высокая избирательность: подбором потенциала достигают условий, при которых в электрохимической реакции участвует только одно вещество из многокомпонентной смеси – участник химической реакции. Нижний предел определяемых концентраций  $10^{-6}$  М. Воспроизводимость результатов

значительно лучше, чем в методе полярографического анализа, поскольку регистрируют изменение тока в ходе титрования. По этой же причине отпадает необходимость удалять из раствора кислород и подавлять полярографические максимумы.

### **Кондуктометрический метод анализа**

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электропроводности анализируемого раствора. Электропроводностью называют величину, обратную электрическому сопротивлению  $R$ . Единицей измерения электропроводности является  $\text{Ом}^{-1}$  или сименс (См). Сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами  $l$  и обратно пропорционально площади их поверхности  $S$

$$R = \rho (l / S),$$

где  $\rho$  - удельное сопротивление ( $\text{Ом} \cdot \text{см}$ ), т.е. сопротивление раствора при  $l = 1 \text{ см}$  и  $S = 1 \text{ см}^2$

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют удельной электропроводностью  $\chi = 1/\rho$ . Удельная электропроводность ( $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ ) численно равна току (в амперах), проходящему через слой раствора с поперечным сечением, равным единице, под действием градиента потенциала 1 В на единицу длины.

Электропроводность разбавленных растворов электролитов зависит от числа ионов в растворе (т.е. от концентрации), числа элементарных зарядов, переносимых каждым ионом (т. е. от заряда иона) и от скорости движения одинаково заряженных ионов к катоду или аноду под действием электрического поля. С учетом всех этих факторов электропроводящие свойства ионов характеризуют эквивалентной ионной электрической проводимостью (подвижностью).

**Эквивалентной электрической проводимостью** называют проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и

находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см. Ее единицей измерения является  $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Удельная и эквивалентная проводимость связаны соотношением:

$$\lambda = 1000 \chi / c,$$

где  $c$  – молярная концентрация эквивалента, моль-эquiv/л.

*Методы прямой кондуктометрии* основываются на том, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита.

В практической работе обычно используют заранее построенную градуировочную кривую зависимости электрической проводимости раствора от концентрации тех или иных электролитов. В связи с относительно близкими значениями подвижностей ионов кондуктометрические измерения дают информацию главным образом лишь об общей концентрации ионов в растворе. Малая селективность кондуктометрического метода существенно ограничивает его применение.

Измерения электрической проводимости растворов широко применяют в титриметрическом анализе для определения точки эквивалентности (*кондуктометрическое титрование*). В методах кондуктометрического титрования измеряют электрическую проводимость раствора после добавления небольших определенных порций титранта и находят точку эквивалентности графическим методом с помощью кривой в координатах  $\chi - V_{\text{титранта}}$  (удельная электропроводность – объем раствора титранта). Практически в этом методе могут быть использованы такие химические реакции, в ходе которых происходит резкое изменение (обычно возрастание) электрической проводимости после точки эквивалентности (реакции кислотно-основного взаимодействия, осаждения и т. д.).

### **Кулонометрический метод анализа**

Кулонометрия - электрохимический метод анализа, основанный на измерении количества электричества, необходимого для электрохимического

превращения определяемого вещества. В основе кулонометрических методов лежат законы электролиза Фарадея, которые формулируются следующим образом:

*Количество электропревращенного (восстановленного или окисленного) в процессе электролиза вещества прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.*

*Массы различных веществ, выделенных или растворенных при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны их электрохимическим эквивалентам.*

Электрохимический эквивалент – это масса вещества, выделившегося на электроде (или растворившегося с электрода) в процессе электролиза при протекании единицы количества электричества, т. е. 1 Кл.

Суть законов Фарадея заключается в том, что для выделения одного моля эквивалента любого вещества в процессе электролиза необходимо затратить одно и то же количество электричества, называемое *числом Фарадея*  $F=96500$  Кл/моль.

$$m = (Q / F) \cdot M / n ,$$

где  $Q$  – количество электричества (Кл), необходимое для выделения на электроде  $m$  граммов вещества с молярной массой эквивалента, равной  $M / n$  ( $M$  – молярная масса вещества;  $n$  – число электронов, участвующих в электродной реакции).

$$Q = I \cdot t ,$$

где  $I$  – сила тока, А (ампер);  $t$  – время электролиза, с (секунда).

Для обеспечения правильности кулонометрических измерений необходимо соблюдать следующие условия:

1. Электролиз должен протекать со 100%-ной эффективностью тока (или со 100%-ным выходом по току), что возможно только в отсутствие конкурирующих реакций.

2. Необходимо с максимальной точностью определять количество электричества, затраченного на электролиз.

3. Необходимо обеспечить надежный способ фиксации момента завершения электрохимической или вызываемой ею химической реакции.

Различают два основных вида кулонометрических определений – прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование. В методах *прямой кулонометрии* электрохимическому превращению непосредственно в кулонометрической ячейке подвергается анализируемое вещество. В методе кулонометрического титрования электролизу подвергается вспомогательное вещество, а далее продукт электролиза – титрант – реагирует с определяемым веществом. Кулонометрические определения могут проводиться при постоянном потенциале (*потенциостатическая кулонометрия*) и постоянной силе тока (*амперостатическая кулонометрия*). В прямой кулонометрии широко применяют потенциостатические методы. Массу определяемого вещества рассчитывают по приведенной выше формуле.

В методе кулонометрического титрования используются установки с постоянной силой тока. Содержание определяемого вещества рассчитывают по количеству электричества, израсходованного на генерацию необходимого для реакции с анализируемым веществом количества титранта. Кулонометрическое титрование в значительной степени сохраняет аналогию с другими титриметрическими методами. Основное различие относится к приготовлению титранта. В обычных титриметрических методах его заранее готовят по точной навеске или стандартизуют по специальным установочным веществам, а в методах кулонометрического титрования титрант генерируется электрохимическим методом.

Определение точки эквивалентности можно проводить потенциометрическим, амперометрическим, спектрофотометрическим и другими методами.

В кулонометрическом титровании используются химические реакции различных типов: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования и др. Различные восстановители ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$  и др.) могут быть оттитрованы,

например, перманганатом, который легко генерируется из  $\text{MnSO}_4$  в ячейке с платиновым анодом. При анодном растворении хрома в серной кислоте получается дихромат-ион, который также может быть использован для этого титрования. В кулонометрическом титровании широко применяют также свободный бром, генерируемый на платиновом аноде из бромида калия в соляной кислоте.

Установка для кулонометрического титрования при постоянной силе тока содержит следующие основные узлы: 1) источник постоянного тока; 2) устройство для определения количества электричества; 3) электрическую ячейку с генераторным электродом; 4) индикаторную систему для определения конца титрования; 5) хронометр для определения продолжительности электролиза.

Индикаторная система служит для индикации конечной точки титрования (к.т.т.). Наиболее часто для этой цели используют амперометрический и потенциометрический методы. В ячейку вводят индикаторные электроды: два платиновых электрода (при амперометрической индикации) или платиновый и каломельный электроды (при потенциометрической индикации). Силу тока или разность потенциалов измеряют соответствующими приборами, входящими в комплект установки для титрования (блок индикации). Иногда для определения к.т.т. используют фотометрический метод, помещая ячейку в кюветное отделение фотоэлектроколориметра и измеряя светопоглощение в ходе титрования. В отдельных случаях конец титрования устанавливают визуально, например, по появлению окраски раствора, вызванной избытком титранта. Приборостроительная промышленность серийно выпускает кулонометрические титраторы, в которых для индикации конечной точки титрования используется амперометрический или потенциометрический методы.

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Хроматографические методы анализа основаны на разделении смеси веществ на отдельные компоненты в хроматографической колонке и последующем их количественном определении. Отличительной особенностью хроматографических методов анализа являются: высокая эффективность, простота эксперимента, селективность, экспрессность, возможность автоматизации в сочетании с другими физико-химическими методами.

Разделение в хроматографии основано на различной сорбируемости анализируемых соединений при движении их по слою сорбента в колонке. Если соединение не сорбируется, то оно не удерживается сорбентом в колонке и будет выходить из колонки со скоростью потока газа-носителя. Если же вещества сорбируются, то они удержатся в колонке, это будет определяться их сорбционной способностью: чем сильнее сорбция соединения, тем дольше оно будет удерживаться в колонке. Параметры удерживания, по существу, характеризуют сорбционную способность анализируемых соединений. Различие в сорбируемости в конечном итоге определяется различием межмолекулярных взаимодействий вещество – сорбент.

Хроматографическими следует называть процессы, основанные на перемещении вещества (газа, жидкости или совокупности надмолекулярных структур) вдоль пористого слоя или внутри ограниченного пространства в потоке, вызванном действием движущих и тормозящих сил, из которых, по крайней мере, одна зависит от молекулярной структуры или физико-химических свойств вещества.

В хроматографии обычно в качестве движущей силы выступает подвижная фаза. Подвижная фаза – поток жидкости, флюида или газа, перемещающий компоненты разделяемой смеси вдоль неподвижной фазы. Данный поток жидкости, флюида или газа также называют элюентом, а выходящий из колонки поток подвижной фазы с компонентами разделяемой смеси веществ – элюатом. В газовой хроматографии подвижную фазу

называют также газом-носителем. В качестве тормозящих сил могут выступать процессы, основанные на взаимодействии вещества с неподвижной вазой – сорбция (газо-адсорбционная и жидкостно-адсорбционная хроматография), растворение сорбатов в неподвижной жидкой фазе (газо-жидкостная и жидкостно-жидкостная хроматография), ионный обмен (ионная хроматография), проникновения молекул сорбата в поры сорбента различного размера (гель-проникающая или эксклюзионная хроматография). Неподвижная фаза это твердый сорбент или несмешивающаяся с подвижной фазой жидкость, на которых осуществляется различное удерживание и разделение компонентов смеси.

Классификации хроматографических методов анализа представлены в таблицах 1-3.

Таблица 1 – Классификация хроматографических методов по агрегатному состоянию фаз хроматографической системы

Подвижная фаза	Название метода	Неподвижная фаза	Название метода
Газ или пар	газовая хроматография	жидкость, нанесенная на твердый носитель или на стенки колонки	газо-жидкостная хроматография
		твердый адсорбент	газо-адсорбционная хроматография
		жидкие кристаллы (мезофаза)	газо-мезофазная хроматография
Жидкость	жидкостная хроматография	жидкость, нанесенная на твердый носитель или на стенки колонки	жидкостно-жидкостная хроматография
		твердый адсорбент	жидкостно-адсорбционная хроматография
Вещество в сверхкритическом (или субкритическом) состоянии (флюид)	сверхкритическая флюидная хроматография		



Таблица 2 – Классификация хроматографических методов по способу перемещения сорбатов

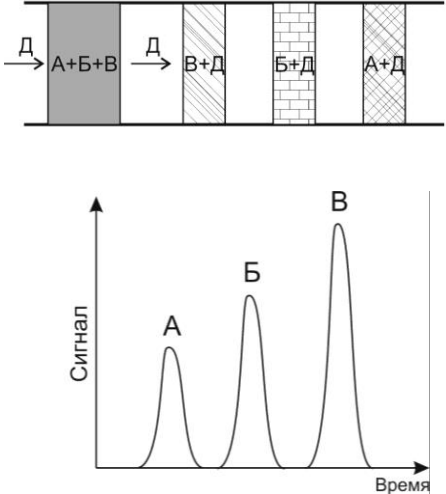
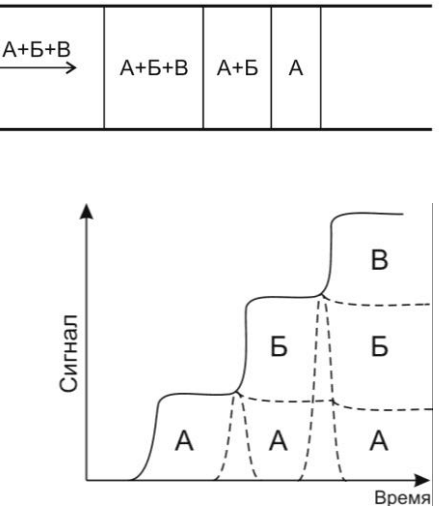
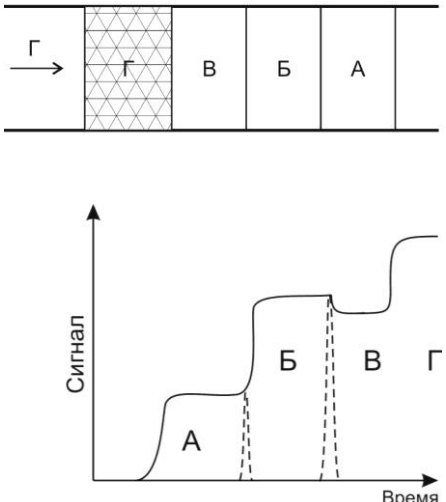
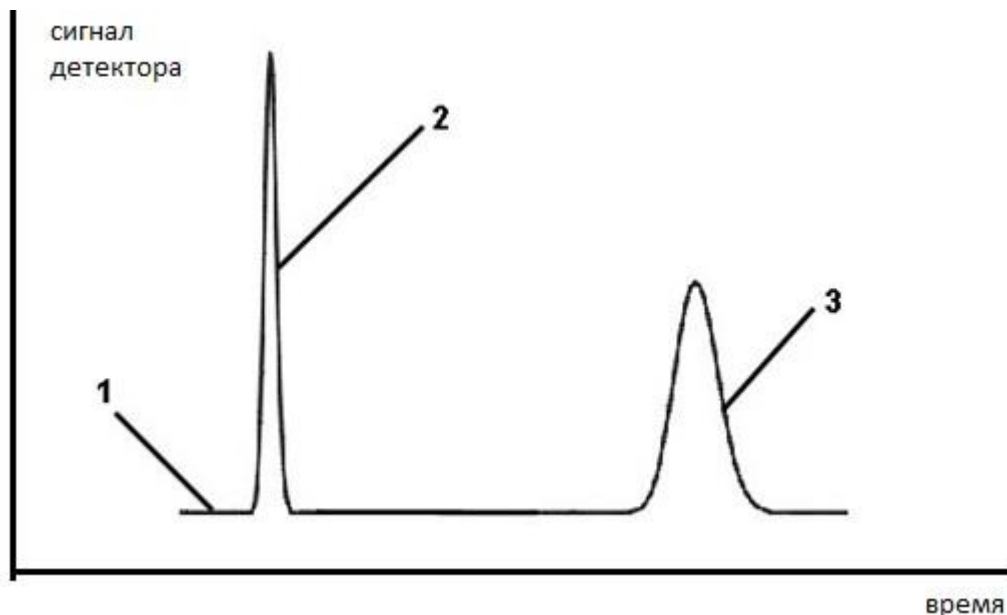
Название метода	Описание метода	Вид хроматограммы [9]
Проявительная (элюентная) хроматография	<p>смесь веществ А+Б+В периодически вводится в поток подвижной фазы (Д) и разделяется в колонке на зоны компонентов, выходящих отдельно друг от друга в порядке увеличения их сорбируемости</p>	
Фронтальная хроматография	<p>смесь веществ А+Б+В непрерывно вводится с подвижной фазой и разделяется в колонке на примыкающие друг к другу зоны с последовательноувеличивающимся числом компонентов, выходящих в порядке увеличения их сорбируемости</p>	
Вытеснительная хроматография	<p>смесь веществ А+Б+В периодически вводится в поток подвижной фазы и вытесняется затем из колонки с помощью вещества-вытеснителя Г, десорбирующего все слабее удерживаемые компоненты смеси, причем в итоге смесь разделяется на примыкающие друг к другу зоны индивидуальных компонентов, выходящих в порядке увеличения их сорбируемости</p>	

Таблица 3 – Классификация хроматографических методов по механизму разделения веществ

Название метода	Разделение происходит за счет...	Тормозящий процесс
Адсорбционная хроматография	различной сорбируемости веществ на твердом адсорбенте	физическая адсорбция
Распределительная хроматография	различной растворимости веществ в неподвижной жидкой фазе, нанесенной на зерна твердого носителя или стенки капилляра	растворимость
Эксклюзионная (ситовая) хроматография	различия в размерах молекул веществ и/или их форме	проникновение молекул сорбата в поры сорбента
Ионнообменная хроматография	различной скорости ионного обмена между подвижной неподвижной фазами	ионный обмен
Лигандообменная хроматография	комплексообразования и/или распределения комплексов между подвижной и неподвижной фазами	комплексообразование
Хиральная (энантиоселективная) хроматография	энантиоселективности их взаимодействия с хиральными компонентами неподвижной и/или подвижной фазы	специфические взаимодействия
Афинная (биоспецифическая) хроматография	различия в их биоспецифическом взаимодействии с комплементарными сорбционными центрами неподвижной фазы	специфические взаимодействия

Визуальным результатом хроматографического анализа является хроматограмма - записанная во времени функция концентрации определяемых веществ в подвижной фазе на выходе из колонки (рисунок 1).



**Рисунок 1 – Хроматограмма (1 – нулевая линия, 2 - пик несорбирующегося вещества, 3 – пик анализируемого вещества)**

Качественный анализ проводят по величине времени удерживания определяемого вещества в хроматографической колонке. Нулевая линия представляет собой сигнал детектора при концентрации сорбата в подвижной фазе, равной нулю. Время от момента ввода пробы в колонку до выхода максимума пика называется временем удерживания  $t_R$ . Оно складывается из двух составляющих: времени нахождения молекул соединения в газовой фазе и времени нахождения молекул соединения в сорбируемом состоянии. Время нахождения молекул исследуемого соединения в газовой фазе оценивают с помощью величины времени удерживания несорбирующегося вещества (мертвое время удерживания), которое зависит от доли пустот в насадочной или капиллярной колонке. В разных насадочных колонках плотность набивки может изменяться, будет также изменяться и величина  $t_M$ , поэтому для характеристики истинной удерживающей способности необходимо определять величину приведенное время удерживания:

Величину  $t_M$  определяют по времени выхода несорбируемого соединения. В газовой хроматографии эту величину определяют по времени выхода гелия или водорода в случае применения детектора по

теплопроводности и метана при использовании пламенно-ионизационного детектора.

Для определения количественного содержания анализируемого компонента в пробе используют следующие хроматографические сигналы:  $h$  – высота пика (перпендикуляр, опущенный из максимума пика на продолжение нулевой линии);  $Q$  – площадь пика, ограниченная его контуром и продолжением нулевой линии. Площадь пика либо интегрируется при помощи специализированных программ, либо при использовании регистратора аналогового сигнала определяется оператором по площади треугольника как произведение высоты пика на ширину пика на половине высоты.

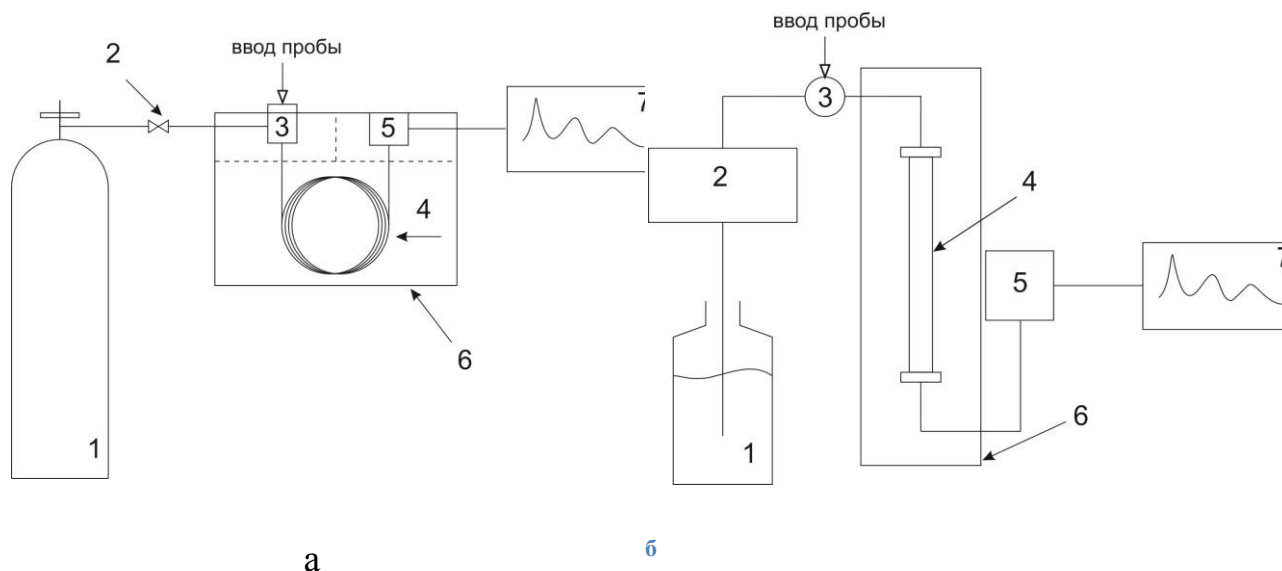
Высота и площадь хроматографического пика являются количественной интерпретацией отклика детектора на содержание вещества в подвижной фазе, выходящей из колонки. Причем, чем больше концентрация анализируемого вещества, тем больше величина высоты или площади пика. Поскольку чувствительность детектора меняется в зависимости от соединения, для проведения количественного анализа предварительно строят градуировочные зависимости, которые отражают зависимость сигнала детектора (высоты или площади пика) от концентрации или массы определяемого вещества. В большинстве случаев зависимость имеет вид:

$$Q = K \cdot C$$

где  $Q$  – площадь пика определяемого компонента,  $C$  – концентрация определяемого компонента в анализируемой смеси,  $K$  – градуировочный коэффициент (коэффициент чувствительности детектора к определяемому компоненту). Градуировочный коэффициент находят, хроматографируя ряд смесей с известным содержанием определяемого компонента (градуировочных смесей или растворов). Проведение качественного и количественного анализа, в том числе построение градуировочной характеристики, описывается в методиках выполнения хроматографических измерений, которые проходят соответствующую аттестацию.

В аналитических хроматографах используют проявительный вариант хроматографии, в этом случае подвижна фаза непрерывно проходит через хроматографическую колонку и попадает в детектор. Современный хроматограф состоит из следующих основных частей:

- источник подвижной фазы, включая блок подготовки подвижной фазы и систему регулирования ее скорости;
- узел ввода пробы;
- хроматографическая система разделения (хроматографическая колонка в термостате);
- система детектирования и обработки результатов измерения. На рисунке 2 представлены схемы хроматографов для газовой и жидкостной хроматографии.



**Рисунок 2 – Схемы газового (а) и жидкостного (б) хроматографов:**  
**1 – источник подвижной фазы (1а баллон с газом-носителем, 1б сосуд с элюентом); 2 – блок подготовки подвижной фазы (2а регулятор расхода газа-носителя, 2б насос высокого давления), 3 – система ввода пробы, 4 – хроматографическая колонка, 5 – детектор, 6 – термостат, 7 – система обработки сигнала детектора (регистратор, компьютер)**

В газовой хроматографии в качестве источника подвижной фазы выступают баллоны со сжатым газом или устройства для получения чистых газов, например, генератор водорода. В жидкостной хроматографии в

качестве источника подвижной фазы выступают емкости с элюентами, однако для передвижения подвижной фазы по системе требуются специальные побудители расхода насосы, которые делятся на насосы среднего и низкого давления и насосы высокого давления. В комплекс для подготовки подвижной фазы также входят: фильтры для очистки элюента, смеситель для смешанных подвижных фаз, дегазатор и др. В современных приборах данные узлы являются неотъемлемой частью системы.

Дозаторы предназначены для ввода в хроматографическую колонку точно выбранного количества анализируемой пробы. Они должны обеспечивать: максимальную точность и воспроизводимость размера пробы, а также условий ее ввода в колонку; минимальное разбавление пробы подвижной фазой; неизменность качественного и количественного состава пробы до и после дозирования; исключение резких изменений условий работы колонки и других узлов во время ввода пробы, т.е. ввод пробы без нарушения динамического равновесия в системе. Дозирование может осуществляться либо с помощью шприца, либо с использованием крана-дозатора с фиксированным объемом дозирующей петли

Проба, введенная в дозатор, захватывается потоком подвижной фазы и направляется в хроматографическую систему разделения, представляющую собой хроматографическую колонку в термостате. Основная задача хроматографической колонки состоит в разделении многокомпонентной смеси на отдельные компоненты, выходящие в потоке подвижной фазы.

Детектор – это прибор, позволяющий фиксировать какое-либо физико-химическое свойство бинарной смеси, определяемое ее составом.

Детектор по теплопроводности реагирует на любое соединение, теплопроводность которого отличается от теплопроводности газа-носителя. В пламенно-ионизационном детекторе используется пламя сгорания водорода в воздухе; в этом пламени происходит ионизация элюированных органических соединений. Если коллектор находится под напряжением и помещен вблизи пламени, ионы захватываются коллектором и создают ток, пропорциональный количеству вещества в пламени.

В фотометрических детекторах монохроматический пучок света (т.е. излучение с определенной длиной волны) проходит через рабочую и сравнительную камеры детектора и при прохождении света через рабочую камеру он поглощается компонентами анализируемой пробы. Чем больше концентрация компонента в потоке подвижной фазы, тем больше падение интенсивности излучения, которое будет зарегистрировано фотоприемником.

Рефрактометрические детекторы являются универсальными, их принцип действия основан на измерении показателя преломления чистого растворителя и раствора анализируемого вещества в этом растворителе. В жидкостной хроматографии получили применение также флуориметрические детекторы, измеряющие флуоресценцию анализируемых веществ. Работа электрохимических детекторов основана на определении электрохимических свойств соединений в потоке элюента.