

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ЗАНЯТИЯМ КРУЖКА
«ХИМИЯ И ЖИЗНЬ» (ДЛЯ УЧАЩИХСЯ 10-11 КЛАССОВ)**

Составители: Л.А. Кочергина
Н.В. Чернявская
М.И. Базанов
Под ред. М.И. Базанова

Иваново 2011

Составители: Л.А. Кочергина, Н.В. Чернявская, М.И. Базанов;
под ред. М.И. Базанова

УДК 543.06 (07) + 543.2 (07)

Методические указания к занятиям кружка «Химия и жизнь» (для учащихся 10-11 классов) /сост.: Л.А. Кочергина, Н.В. Чернявская, М.И. Базанов; под ред. М.И. Базанова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. -Иваново, 2011. - 44с.

Методические указания содержат интересную и важную информацию для абитуриентов ИГХТУ; значительно расширяют теоретические знания по химии и помогают в приобретении практических навыков при проведении качественного и количественного анализа неорганических и органических соединений.

Предназначены для школьников 10-11 классов, занимающихся в кружке «Химия и жизнь» на кафедре аналитической химии.

Рецензент

доктор химических наук, профессор О.В. Лефедова
(Ивановский государственный химико-технологический университет)

Введение

Аналитическая химия – это наука о способах распознавания химических соединений, о принципах и методах определения химического состава вещества. Методы аналитической химии позволяют отвечать на вопросы, из чего состоит вещество (качественный анализ) и в какой пропорции находятся в нем компоненты (количественный анализ).

Аналитическую химию можно назвать по праву матерью современной химии. Ведь прежде чем применить то или иное вещество в конкретных целях, необходимо выяснить его химический состав.

Впервые анализ стали использовать для проверки качества товаров и материалов, наиболее важными из которых были золото и серебро. Первой методикой испытания этих металлов было испытание огнем. В Риме его использовали для определения фальшивых монет. Если золото не изменялось при нагревании, то его считали чистым, если делалось тверже, то оно содержало медь, если золото белело, то имелось большое количество серебра.

Аналитическая химия имеет важное научное и практическое значение. Почти все основные химические законы были открыты с помощью методов аналитической химии. Состав различных материалов, руд, минералов, лунного грунта был установлен методами аналитической химии.

Так, применение электролиза в качественном анализе началось с работы Н.Фишера, который в 1812 году таким способом обнаружил мышьяк. В 1864 году У. Гиббс первым применил электрическое восстановление металлов для их количественного определения.

С помощью спектрального анализа были открыты такие элементы, как рубидий, цезий, таллий, индий, галлий. Галлий был впервые обнаружен при изучении спектра Солнца.

Существенное значение для многих технологических процессов имеет контроль производства, осуществляемый методами аналитической химии. Причем чувствительность методов играет иногда решающую роль. Например, ядерный реактор не будет работать, если в уране содержатся примеси В, Id,

Cd, захватывающие нейтроны, содержание которых всего лишь $10^{-5} - 10^{-6}\%$, т.е. один атом примеси на миллион атомов урана. Полупроводниковые материалы на основе кремния и германия утрачивают свои свойства, если содержание в них примеси Cu и Ni превышает $10^{-6}\%$.

В последнее время, в связи с повышенным вниманием к охране окружающей среды, большая роль отводится аналитическому контролю. Критериями качества воздуха, почв и вод являются предельно допустимые концентрации (ПДК). Так для ртути ПДК не должно превышать $1 \cdot 10^{-8}$ г/л, содержание тетраэтилсвинца, добавляемого в бензин - $5 \cdot 10^{-9}$ г/л и т.д.

Аналитическая химия обеспечивает многие отрасли промышленности эффективными методами анализа и служит основой для создания новых технологических процессов.

Занятие №1

Основные понятия титриметрического анализа

Дисциплина “Аналитическая химия” состоит из двух частей: качественного и количественного анализа. Методами качественного анализа устанавливают, из каких элементов или ионов состоит исследуемое вещество. Задачей количественного анализа является определение количественного содержания отдельных элементов или соединений, входящих в состав вещества. Анализ можно проводить химическими, физико-химическими и физическими методами.

Все методы аналитической химии основаны на изучении и измерении свойства вещества в зависимости от количества (или концентрации):

$$P = f(c),$$

где P – измеряемое свойство, c – определяемая концентрация.

В методах классической аналитической химии (титриметрическом и гравиметрическом анализе) в качестве измеряемого свойства (P) используют массу осадка или объем титранта.

Титриметрический анализ

Титриметрический анализ основан на измерении объёма стандартного раствора, израсходованного на реакцию с определяемым веществом.

Раствор реагента с точно известной ($\pm 0,1\%$, относительных) концентрацией, применяемый для титрования, называют стандартным (рабочим, титрованным) раствором или титрантом.

Основной операцией объемного анализа является титрование.

Титрование – это процесс прибавления титрованного раствора к анализируемому веществу до достижения точки эквивалентности. Точкой эквивалентности называют момент титрования, когда количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества.

Точку эквивалентности устанавливают с помощью индикаторов (индикаторные методы) или безиндикаторными методами.

Способы выражения концентраций растворов

Количество растворенного вещества в определенном количестве раствора или растворителя определяет концентрацию раствора.

Широко используют следующие способы выражения концентрации:

1. Массовая доля или процентное содержание ($\omega, \%$) – количество массовых частей растворенного вещества, содержащегося в 100 массовых частях раствора.

2. Молярная концентрация (M), (моль/л) – количество молей растворенного вещества в 1 л раствора.

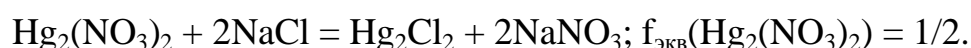
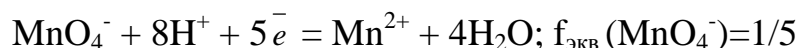
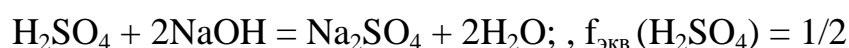
3. Нормальная концентрация ($c(f_{\text{эКВ}}(X)X)$, (моль/л) - выражается числом моль-эквивалентов вещества, содержащихся в 1 л раствора.

4. Титр (T), (г/мл) - число граммов вещества, содержащееся в 1 мл раствора.

5. Условный титр или **титр по определяемому веществу** ($T_{A/B}$), (г/мл) показывает, какому количеству граммов определяемого вещества (B) соответствует 1 мл рабочего раствора (A).

Молярной массой эквивалента называют массу одного моль-эквивалента этого вещества, равную произведению фактора эквивалентности на его молярную массу.

Фактор эквивалентности ($f_{\text{эКВ}}(X)$) - число, показывающее какая доля реальной частицы соответствует одному иону водорода в кислотно-основной реакции или одному электрону в полуреакции окисления-восстановления или 1 моллю однозарядного иона или $1/2$ моль двухзарядного иона и т.д. в реакциях осаждения.



Число моль-эквивалентов вещества (n) можно выразить следующим образом, исходя из определений концентраций:

$$n = \frac{m}{M(f_{\text{экв}}(X) \cdot X)} = \frac{c(f_{\text{экв}}(X) \cdot X) \cdot V}{1000} = \frac{T \cdot V}{M(f_{\text{экв}}(X) \cdot X)} = \frac{T_{A/B} \cdot V_A}{M(f_{\text{экв}}(B) \cdot B)} = \frac{\omega \cdot V \cdot \rho}{100 \cdot M(f_{\text{экв}}(X) \cdot X)}.$$

При выполнении расчетов по результатам анализа часто важно знать формулы, связывающие разные способы выражения концентрации титранта.

Так, например, зная нормальную концентрацию стандартного раствора, можно определить его титр:

$$T_{\text{HCl}} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot v(\text{HCl})}{1000} \cdot M(\text{HCl}).$$

Связь между титром и условным титром дает следующая формула:

$$T_{\text{HCl}/\text{K}_2\text{O}} = \frac{T_{\text{HCl}} \cdot M(1/2\text{K}_2\text{O})}{M(\text{HCl})}.$$

При расчетах по приготовлению растворов важно уметь перейти от весовой процентной концентрации (или массовой доли в процентах) к молярной, используя соотношение:

$$c = \frac{\omega(\%) \cdot 10 \cdot \rho}{M}.$$

Расчеты в титриметрическом анализе

При решении задач следует иметь ввиду, что:

- 1) в процессе растворения вещества или разбавления раствора количество вещества не изменяется;
- 2) в любой реакции вещества реагируют в эквивалентных количествах, т.е. число моль-эквивалентов одного из веществ равно числу моль-эквивалентов другого вещества, прореагировавшего с ним.

Пример 1. Сколько граммов NaOH следует взять, чтобы приготовить 500 мл 0,1 М раствора NaOH?

Решение. Число моль-эквивалентов NaOH можно выразить следующим образом:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})}, \text{ а также } n(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000}$$

Поскольку число молей вещества при растворении не меняется, то

$$\frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000}$$

$$m(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH})}{1000}$$

$$m(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 500 \cdot 40}{1000} = 2 \text{ г}$$

Пример 2. Какой объем HCl ($\rho = 1,17$ г/мл; $\omega = 34,18\%$) следует взять, чтобы приготовить 500 мл 0,1 М раствора HCl?

Решение. Число моль-эквивалентов HCl можно выразить следующим образом:

$$n(\text{HCl}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000}, \text{ а также } n(\text{HCl}) = \frac{\omega(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot \rho(\text{HCl})}{100 \cdot M(\text{HCl})}$$

Поскольку число молей вещества при растворении не меняется, то

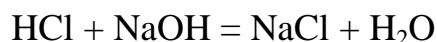
$$\frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} = \frac{\omega(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot \rho(\text{HCl})}{100 \cdot M(\text{HCl})}$$

$$V(\text{HCl}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl})}{10 \cdot \omega(\text{HCl}) \cdot \rho(\text{HCl})}$$

$$V(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 500 \cdot 36,5}{10 \cdot 34,18 \cdot 1,17} = 4,6 \text{ мл}$$

Пример 3. Какова была концентрация HCl, если на титрование 20,00 мл этого раствора израсходовано 22,00 мл 0,1 М раствора NaOH?

Решение. При титровании раствора HCl раствором NaOH протекает реакция:



Поскольку в точке эквивалентности число моль-эквивалентов HCl равно числу моль-эквивалентов NaOH, то

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH});$$

$$n(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000};$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000};$$

$$\frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000};$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl})};$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 22,00}{20,00} = 0,11 \text{ МОЛЬ-ЭКВ/Л.}$$

Занятие №2

Расчеты по приготовлению растворов

Задача №1

Определить молярную концентрацию раствора азотной кислоты с массовой долей $\omega(\text{HNO}_3) = 42\%$ ($\rho = 1,25$ г/мл).

Решение. По условию задачи в 100 г раствора содержится 42 г азотной кислоты, поскольку массовая доля $\omega(\text{HNO}_3) = 42\%$. Объем 100г раствора составляет $V = 100/1,25 = 80$ мл.

Рассчитаем молярную концентрацию раствора азотной кислоты:

$$c(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)1000}{M(\text{HNO}_3)V_{p-pa}} = \frac{42 \cdot 1000}{63,013 \cdot 80} = 8,33 \text{ моль/л.}$$

Задача №2

Какое количество вещества нитрата натрия содержится в растворе объемом 500 мл с массовой долей NaNO_3 20%, плотность которого 1,14 г/мл.

Решение. Определяем массу 500 мл раствора:

$$m = 500 \cdot 1,14 = 570 \text{ г.}$$

Определяем массу NaNO_3 в 500 мл раствора:

в 100 г раствора – 20 г NaNO_3

в 570 г раствора – m NaNO_3

$$m(\text{NaNO}_3) = \frac{20 \cdot 570}{100} = 114 \text{ г.}$$

Определяем количество вещества NaNO_3 :

$$n(\text{NaNO}_3) = \frac{m(\text{NaNO}_3)}{M(\text{NaNO}_3)} = \frac{114}{85} = 1,34 \text{ моль.}$$

Задача №3

Какую массу йода нужно взять для приготовления спиртового раствора массой 30 г, в котором массовая доля йода 5%? Такой раствор используется для обеззараживания ран.

Решение. Задачу можно решить, составив пропорцию:

в 100 г раствора содержится 5 г I_2

в 30 г раствора содержится m I_2

$$m(I_2) = \frac{30 \cdot 5}{100} = 1,5 \text{ г.}$$

Так как массовая доля йода в растворе выражается в процентах, то при решении этой задачи можно воспользоваться формулой:

$$\omega(I_2) = \frac{m(I_2)}{m_{p-pa}} \cdot 100, \text{ откуда}$$

$$m(I_2) = \frac{\omega(I_2) \cdot m}{100}, \quad m(I_2) = \frac{5 \cdot 30}{100} = 1,5 \text{ г.}$$

Задача №4

Сколько граммов поваренной соли и воды потребуется для приготовления 1 литра 24% раствора, плотность которого 1,18 г/мл?

Решение. Определяем массу раствора, который необходимо приготовить.

$$m_{p-pa} = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,18 = 1180 \text{ г.}$$

Поскольку массовая доля соли в растворе 24%, масса соли составляет:

$$m(\text{NaCl}) = 1180 \cdot 0,24 = 283,2 \text{ г.}$$

Определяем массу воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{p-pa} - m(\text{NaCl}) = 1180 - 283,2 = 896,8 \text{ г.}$$

Задача №5

К раствору массой 400 г, массовая доля соли в котором составляет 10%, прилили воду объемом 100 мл. Приняв плотность воды равной 1 г/мл, определите массовую долю соли в полученном растворе.

Решение. Определяем массу соли в исходном растворе m_1 .

$$m_{\text{соли}} = m_1 \cdot \omega = 400 \text{ г} \cdot 0,1 = 40 \text{ г}.$$

Определяем массу раствора после разбавления (m_2):

$$m_2 = m_1 + m(\text{H}_2\text{O}) = 400 + 100 \cdot 1 = 500 \text{ г}.$$

Определяем массовую долю соли в растворе, при этом обратим внимание на то, что масса соли в растворе (1) и (2) одна и та же:

$$\omega_2(\text{соли}) = \frac{m(\text{соли})}{m_2} = \frac{40}{500} = 0,08 \text{ (или 8\%)}$$

Задача №6

Сколько граммов хлорида калия необходимо добавить к 400 г раствора с массовой долей KCl 5% для получения раствора с массовой долей хлорида калия 8%?

Решение. Введем обозначения:

m_1 – масса 5%-го раствора;

m_2 – масса 8% -го раствора;

x – масса добавленной соли.

Следует иметь ввиду, что при добавлении соли увеличивается и масса раствора и масса соли в растворе (2).

Можно записать:

$$m_2 = m_1 + x = 400 + x \text{ г}.$$

Определяем массу хлорида калия в растворе (1):

$$m_1(\text{KCl}) = 400 \cdot 0,05 = 20 \text{ г},$$

то масса соли в растворе (2):

$$m_2(\text{KCl}) = (20 + x) \text{ г}$$

Для раствора с массовой долей 8% записываем:

$$\omega_2(\text{KCl}) = \frac{m(\text{KCl})}{m_2}.$$

Подставляя численные значения, получаем:

$$0,08 = \frac{(20 + x)}{(400 + x)}.$$

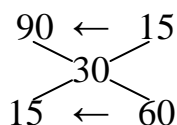
Решение уравнения приводит к величине $x = 13,04$ г.

Задача №7

Приготовить 500 мл раствора серной кислоты с массовой долей ω (H_2SO_4) = 30% путём смешения раствора с массовой долей ω (H_2SO_4) = 90% и с массовой долей ω (H_2SO_4) = 15%.

Решение. В справочнике находим плотности растворов серной кислоты: $\rho = 1,218$ г/мл ($\omega = 30\%$); $\rho = 1,102$ г/мл ($\omega = 15\%$); $\rho = 1,814$ г/мл ($\omega = 90\%$).

На практике при вычислении весовых отношений между смешиваемыми растворами пользуются очень удобным графическим приемом, показанным на приведенной ниже схеме (правилом «креста»):



Как видно из этой схемы, при ее составлении слева пишут одну под другой массовые доли обоих исходных растворов, а центре – конечную массовую долю получаемой смеси. Справа, по противоположным концам диагоналей (т.е. крест на крест), помещают разности между каждой из начальных массовых долей и конечной, причем от большего числа отнимают меньшее. Каждая из полученных разностей показывает весовое количество того из растворов, массовая доля которого написана на той же горизонтальной строке. Так, в данном случае схема показывает, для приготовления 75г раствора с массовой долей ω (H_2SO_4) = 30% необходимо взять 15 г раствора с массовой долей ω (H_2SO_4) = 90% и 60 г раствора с массовой долей ω (H_2SO_4) = 15%.

Масса 500 мл раствора равна: $m_{\text{р-ра}} = 500 \cdot 1,218 = 609$ г

Для приготовления 609 г необходимо:

$$75 \text{ г} — 60 \text{ г}$$

$$609 \text{ г} — X \text{ г}$$

$$X = 609 \cdot 60/75 = 487,2 \text{ г}$$

Объём данного раствора составляет $V_1 = 487,2 / 1,102 = 442,1$ мл.

$$75 \text{ г} — 15 \text{ г}$$

$$609 \text{ г} — X \text{ г}$$

$$X = 609 \cdot 15/75 = 121,8 \text{ г}$$

Объём данного раствора составляет $V_2 = 121,8 / 1,814 = 67,1$ мл.

Сумма масс растворов с массовыми долями 90% и 15% должна быть равна массе искомого раствора:

$$m_{\text{р-ра}} = 487,2 + 121,8 = 609 \text{ г}$$

Таким образом, для приготовления 500 мл раствора с массовой долей $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 30\%$ необходимо взять 442,1 мл раствора с массовой долей $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 15\%$ и 67,1 мл раствора с массовой долей $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 90\%$.

Задача №8

В 200 г воды растворили 5 г кристаллогидрата сульфата меди, содержащего 5 моль кристаллизационной воды. Рассчитать массовую долю растворённого вещества $\omega(\text{CuSO}_4)$ в растворе.

Решение. Рассчитываем массу безводного вещества в кристаллогидрате $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

$$m(\text{CuSO}_4) = m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \frac{M(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = 5 \cdot \frac{159,60}{249,68} = 3,2 \text{ г.}$$

Масса раствора после растворения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равна 205 г. Находим массовую долю растворённого вещества в растворе:

$$\omega(\text{CuSO}_4) = 3,2 \cdot 100/205 = 1,56\%.$$

Задача №9

Смешали 25 мл хлороводородной кислоты с массовой долей $\omega(\text{HCl}) = 3,5\%$, плотностью 1,015 г/мл и 20 мл раствора с массовой долей $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2\%$, плотностью 1,00 г/мл. Вычислить массовую долю образовавшейся соли.

Решение. В зависимости от числа моль – эквивалентов, вступающих в реакцию исходных веществ, может образоваться либо NaCl, либо NaCl и NaHCO_3 .



Рассчитаем число моль-эквивалентов HCl и Na_2CO_3 :

$$n(\text{HCl}) = \frac{\omega(\text{HCl})V(\text{HCl})\rho(\text{HCl})}{100M(\text{HCl})} = \frac{3,5 \cdot 25 \cdot 1,015}{100 \cdot 36,5} = 0,02433;$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3)V(\text{Na}_2\text{CO}_3)\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{100M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{2,0 \cdot 20 \cdot 1,0}{100 \cdot 52,99} = 0,007549.$$

Видно, что число моль-эквивалентов HCl взято в избытке по сравнению с Na_2CO_3 . Следовательно, реализуется реакция (2). Находим массу образовавшейся соли:

$$m(\text{NaCl}) = 0,0076 \cdot M(\text{NaCl}) = 0,007549 \cdot 58,5 = 0,4416 \text{ г.}$$

Общая масса раствора:

$$m_{\text{р-ра}} = 25 \cdot 1,015 + 20 \cdot 1,0 = 45,375 \text{ г.}$$

Общая масса раствора уменьшается за счет выделения CO_2 . Масса CO_2 составляет:

$$m(\text{CO}_2) = m(\text{NaCl}) \frac{M(\text{CO}_2)}{2M(\text{NaCl})} = 0,4416 \frac{44,01}{2 \cdot 58,5} = 0,1661 \text{ г.}$$

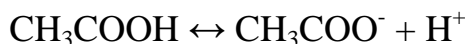
Массовая доля NaCl равна:

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{0,4416 \cdot 100}{45,375 - 0,1661} = 0,98\%.$$

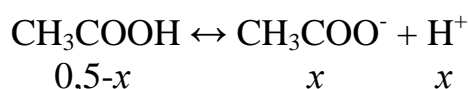
Задача №10

Вычислить степень диссоциации и концентрацию ионов водорода в 0,5 М растворе уксусной кислоты.

Решение. Уксусная кислота диссоциирует в растворе на ионы как слабый электролит:



Обозначим равновесные концентрации частиц (через x обозначается наименьшая равновесная концентрация) и подпишем их под соответствующей реакцией:



Подставим равновесные концентрации частиц в выражение для константы равновесия:

$$K^a_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,74 \cdot 10^{-5},$$

где $K^a_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$ - константа кислотной диссоциации уксусной кислоты, значение которой взято из справочника (Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: ИД «Альянс», 2007, с.298).

Тогда получим:

$$\frac{x \cdot x}{(0,5 - x)} = 1,74 \cdot 10^{-5}; \quad 0,5 - x \sim 0,5;$$

$$x = \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5} = 2,95 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}^+] = 2,95 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \quad \alpha = \frac{2,95 \cdot 10^{-3}}{0,5} \cdot 100 = 0,59\%.$$

Занятие № 3

Приготовление и стандартизация растворов титрантов

Существует два основных способа приготовления титрованных растворов.

По первому способу точную навеску стандартного вещества помещают в мерную колбу и после растворения доводят раствор в колбе до метки, фиксируя таким образом точный объем полученного раствора. По второму способу точную концентрацию раствора устанавливают путем его титрования стандартным раствором точно известной концентрации. Практически поступают следующим образом.

1. Для получения раствора заданной концентрации (**первичного стандарта**) точную навеску вещества из весового стаканчика (бюкса) количественно переносят в мерную колбу. С этой целью взвешенное вещество осторожно пересыпают через сухую воронку в колбу; многократно промывают стенки бюкса над воронкой струей воды из промывалки, наконец, обмывают дистиллированной водой воронку. Наливают растворитель в колбу до одной трети или половины ее объема и, не закрывая пробкой, перемешивают раствор до полного растворения навески круговыми движениями. Затем колбу до метки наполняют водой (растворителем). Такие растворы называются **приготовленными**.

Стандартные вещества, которые используются для приготовления первичного стандарта, должны удовлетворять следующим требованиям: 1) быть химически чистыми; 2) иметь состав, отвечающий химической формуле; 3) быть устойчивыми при хранении и в твердом виде, и в растворе; 4) обладать большой молярной массой эквивалента.

2. При приготовлении **вторичных стандартов** (или **установленных растворов**) нет необходимости брать точную навеску вещества. Вещество взвешивают на технических весах (или отмеряют мерным цилиндром), растворяют и разбавляют до определенного объема. Точную концентрацию раствора устанавливают титрованием с помощью раствора первичного

стандарта. Титрование заключается в постепенном добавлении из бюретки одного раствора (титранта) к другому, находящемуся в конической колбе, до изменения окраски индикатора.

При стандартизации растворов используются: 1) метод отдельных навесок; 2) метод пипетирования.

Метод отдельных навесок. Рассчитывают навеску стандартного вещества ($m_{\text{станд.}}$) при условии, что расход титранта на ее титрование составит 18-20 мл. На аналитических весах «методом отсыпания» взвешивают три навески, которые могут отличаться от рассчитанной на $\pm 10\%$.

С этой целью сначала на технических весах взвешивают чистый, сухой весовой стаканчик (бюкс) с таким количеством вещества, которого достаточно для трёх навесок. Затем бюкс со стандартным веществом взвешивают на аналитических весах. Записав массу стаканчика с веществом в лабораторный журнал, снимают его с чашки весов и лёгким постукиванием указательным пальцем правой руки отсыпают примерно третью часть содержимого стаканчика в коническую колбу. Стаканчик при этом располагается над центром горлышка колбы. Возвращают стаканчик в вертикальное положение, не допуская потерь вещества, и вновь взвешивают. Разность первого и второго взвешиваний не должна отличаться от $m_{\text{станд.}}$ больше, чем на $\pm 10\%$. В случае, если навеска окажется меньше $m_{\text{станд.}}$, повторным отсыпанием добиваются, чтобы она оказалась в указанных пределах. Навеска, выше рассчитанной, отбрасывается, колба моется и навеска берется заново. Результаты всех взвешиваний должны быть занесены в лабораторный журнал.

В каждую колбу приливают приблизительно по 20 мл дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения стандартного вещества, вводят 1-2 капли индикатора и титруют. По бюретке делают отсчет объёма стандартизируемого раствора и записывают в журнал.

Рассчитывают молярную концентрацию титранта для каждой навески стандартного вещества. Рассчитывают расхождение (в %) между наибольшим и наименьшими результатами. Если расхождение не превышает 0,2 – 0,3 % , то

берут среднее значение из всех трёх результатов. В случае большего расхождения взвешивают ещё одну навеску стандартного вещества, титруют её, находят четвёртый результат и снова проверяют сходимость значений молярной концентрации.

Метод пипетирования. При стандартизации растворов этим методом рассчитывают навеску стандартного вещества, необходимую для приготовления заданного объёма раствора первичного стандарта с концентрацией, как правило, близкой к молярной концентрации титранта. Взвешенную на аналитических весах навеску твердого вещества количественно переносят в мерную колбу через воронку, смывая навеску из стаканчика струёй воды из промывалки. По окончании растворения стандартного вещества раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Аликвоту полученного раствора отбирают пипеткой, предварительно ополоснутой этим раствором, в коническую колбу для титрования и титруют стандартизируемым раствором. При стандартизации раствора титрование проводят не менее трёх раз. Если объёмы, затраченные на титрование, совпадают между собой в пределах 0,2-0,3%, то берут из них среднее значение и рассчитывают молярную концентрацию титранта. В случае большего расхождения проводят повторные титрования.

Для приготовления стандартных растворов также используют «фиксаналы» (стандарт-титры). «Фиксанал» представляет собой запаянную стеклянную ампулу, содержащую точную навеску стандартного твердого вещества или определенный объём титрованного раствора, необходимого для приготовления 1 л точно 0,1000 н. раствора.

Знакомство с химической посудой и техникой работы на аналитических весах.

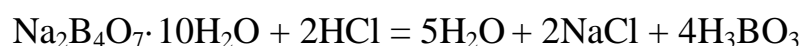
КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Приготовление и стандартизация 0,1 М раствора хлороводородной кислоты

Рассчитывают объём концентрированной хлороводородной кислоты удельного веса 1,17, необходимый для приготовления 500 мл 0,1М раствора. Рассчитанный объём кислоты (~ 4,5-4,6 мл) переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, ополаскивают мерный цилиндр 2-3 раза дистиллированной водой, сливая промывную жидкость в ту же колбу. Разбавляют раствор водой до метки и тщательно перемешивают.

Для определения точной концентрации кислоты используют декагидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (буру), карбонат натрия и другие вещества.

Титрование раствора тетрабората натрия кислотой выполняется в присутствии метилового оранжевого и основано на реакции:



Молярная масса эквивалента буры равна

$$M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,38/2 = 190,69.$$

Стандартизация раствора кислоты по буре

1. Метод отдельных навесок

Расчет навески буры на одно титрование (расход кислоты ~ 20 мл) проводится по уравнению:

$$m_{\text{в}} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,1 \cdot 20}{1000} \cdot 190,69 = 0,38\text{г}.$$

На аналитических весах методом отсыпания взвешивают три навески буры так, чтобы расхождение между вычисленным и взвешенным количеством не превышало $\pm 0,04$ г.

В каждую колбу приливают приблизительно по 20 мл дистиллированной воды, перемешивают до растворения всех кристалликов буры и вводят 1-2 капли индикатора метилового оранжевого.

Бюретку ополаскивают 2-3 раза несколькими миллилитрами (2-3 мл) приготовленного раствора кислоты, заполняют и, установив уровень кислоты в бюретке на нуле, приступают к титрованию. Кислоту приливают сначала быстро (до 15 мл), всё время перемешивая вращательными движениями содержимое колбы, а затем по каплям до перехода окраски от желтой к оранжевой. Делают отсчет объёма кислоты, затраченного на титрование (с точностью до сотых долей миллилитра), и записывают в журнал.

Для титрования второй навески буры снова доливают кислоту в бюретку, устанавливают уровень раствора на нулевом делении и титруют вторую навеску, а затем и третью. Рассчитывают молярную концентрацию раствора хлороводородной кислоты для каждой навески по формуле:

$$c(\text{HCl}) = \frac{m_g \cdot 1000}{M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{HCl})}$$

Если расхождение между отдельными определениями не превышает 0,2 - 0,3% , то берут среднее значение молярной концентрации HCl из всех трёх результатов.

2. Метод пипетирования

При установлении молярной концентрации раствора сильной минеральной кислоты этим методом рассчитывают навеску буры, необходимую для приготовления 100 мл 0,05 М (0,1 н.) раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Взвешенную на аналитических весах навеску буры количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл через воронку. По окончании растворения кристаллов буры (подогревать раствор в колбе можно только на водяной бане из-за опасности разложения буры при высокой температуре) объём полученного раствора доводят до метки дистиллированной водой. При этом температура раствора должна быть близкой к комнатной (по мере необходимости раствор в мерной колбе, закрытой пробкой, охлаждают под струёй холодной воды). Аликвоту полученного раствора буры пипеткой вместимостью 20 мл переносят в колбу для титрования. Приливают 1 каплю индикатора метилового оранжевого и титруют раствором HCl до перехода окраски из желтой в

оранжевую. Делают отсчет объема кислоты, затраченного на титрование (с точностью до сотых долей миллилитра), и записывают в журнал.

Для титрования второй аликвоты раствора буры снова доливают кислоту в бюретку, устанавливают уровень раствора на нулевом делении и титруют вторую аликвоту, а затем и третью. Рассчитывают молярную концентрацию раствора хлороводородной кислоты для каждой аликвоты по формуле:

$$c(\text{HCl}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000 \cdot V_n}{M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V_k \cdot V(\text{HCl})}$$

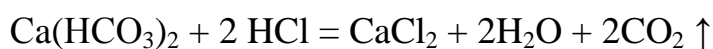
Если расхождение между отдельными определениями не превышает 0,2 - 0,3% , то берут среднее значение молярной концентрации HCl из всех трёх результатов.

Лабораторная работа №1

Определение карбонатной жесткости воды методом кисотно-основного титрования

Карбонатная жесткость воды обусловлена присутствием в растворе бикарбонатов кальция и магния $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Жесткость выражается числом миллимоль-эквивалентов указанных солей кальция и магния в 1 л воды.

Сущность работы. Определенный (точно известный) объем воды титруют стандартным раствором хлороводородной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого; при этом происходит реакция:



Выполнение работы. В коническую колбу вместимостью 250-300 мл переносят пипеткой (вместимостью 50 или 100 мл) 100 мл исследуемой воды, добавляют 2-3 капли метилового оранжевого и титруют стандартным раствором HCl до перехода желтой окраски раствора в оранжевую. Титрование повторяют 3 раза и из сходящихся объемов титранта берут среднее арифметическое.

Карбонатную жесткость воды рассчитывают по формуле:

$$\text{Карб. жестк.} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000 \cdot 1000}{1000 \cdot V_{\text{воды}}},$$

где $c(\text{HCl})$ - молярная концентрация раствора HCl ; $V(\text{HCl})$ - объем HCl , затраченный на титрование (отсчет по бюретке); $V_{\text{воды}}$ - объем воды, взятый на анализ.

Занятие № 4

Приготовление и стандартизация 0,1 М раствора щелочи

Гидроксид натрия не является первичным стандартом (раствор нельзя приготовить по точной навеске), так как при хранении на воздухе он всегда содержит некоторое количество воды и карбоната натрия. Для того чтобы использовать раствор NaOH в качестве титранта, из него предварительно удаляют карбонат.

С этой целью готовят почти насыщенный раствор гидроксида натрия. Карбонат натрия вследствие малой растворимости в концентрированном растворе NaOH выпадает в осадок. После отстаивания раствора чистый слой жидкости над осадком тщательно декантируют и разбавляют дистиллированной водой, не содержащей CO_2 , до необходимой концентрации.

Второй способ приготовления стандартного раствора щелочи состоит в следующем. Рассчитывают навеску гидроксида натрия, необходимую для приготовления 250 мл 0,1 М раствора NaOH .

Навеску щелочи взвешивают на технических весах в сухом весовом стаканчике, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл через воронку, смывая небольшими порциями воды. После полного растворения щелочи добавляют дистиллированной воды до метки и перемешивают.

Стандартизация раствора щелочи по титрованному раствору хлороводородной кислоты

Предварительно вымытую бюретку ополаскивают 2 – 3 раза малыми порциями (3-5 мл) приготовленного раствора NaOH. Заполняют бюретку раствором щелочи и закрывают её пробкой, снабженной трубкой с натронной известью.

Отбирают аликвоту (20 мл) стандартного раствора хлороводородной кислоты в коническую колбу для титрования вместимостью 250-300 мл и приливают 1-2 капли метилового оранжевого. Титруют раствором щелочи сначала быстро, а под конец – по каплям до перехода розовой окраски в желтую. При титровании с метиловым оранжевым удобно пользоваться свидетелем. Для его приготовления в коническую колбу для титрования вносят с помощью мерного цилиндра 40 мл дистиллированной воды, одну каплю метилового оранжевого и 1-2 капли 0,1 М раствора хлороводородной кислоты. Молярную концентрацию раствора щелочи рассчитывают по формуле:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})},$$

где $V(\text{HCl})$ – объём пипетки, которой дозировалась хлороводородная кислота; $V(\text{NaOH})$ – объём щелочи, пошедший на титрование кислоты.

Если значение молярной концентрации NaOH по результатам трёх титрований различаются не больше, чем на 0,2 – 0,3% , то берут в качестве наиболее вероятного значения среднее арифметическое. При больших расхождениях проводят повторное титрование.

Стандартизация раствора щелочи по щавелевой кислоте ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

1. Метод отдельных навесок

Рассчитывают навеску щавелевой кислоты, чтобы на её титрование расходовалось 18-20 мл 0,1 М раствора щелочи. На аналитических весах методом отсыпания взвешивают три навески. Растворяют навеску щавелевой

кислоты примерно в 20 мл дистиллированной воды, свободной от CO_2 . Прибавляют в каждую из колб по 3-4 капли фенолфталеина и титруют раствор щавелевой кислоты раствором щелочи. Титрование заканчивают, когда окраска раствора становится малиновой и сохраняется в течение примерно 30 секунд. Рассчитывают молярную концентрацию раствора щелочи для каждой из взятых навесок по формуле:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{NaOH})},$$

где $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ – масса навески щавелевой кислоты; $M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ – молярная масса эквивалента щавелевой кислоты; $V(\text{NaOH})$ – объем раствора щелочи. Если расхождение в величинах $c(\text{NaOH})$ для трёх титрований не превышает 0,2% , то берут среднее значение из всех результатов.

2. Метод пипетирования

При установлении молярной концентрации раствора этим методом рассчитывают навеску щавелевой кислоты, необходимую для приготовления 100 мл 0,05 М раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Взвешенную на аналитических весах навеску щавелевой кислоты количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл через воронку. По окончании растворения кристаллов щавелевой кислоты раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой и аликвоту полученного раствора щавелевой кислоты пипеткой вместимостью 20 мл переносят в колбу для титрования. Приливают 3-4 капли фенолфталеина и титруют раствором NaOH до появления малиновой окраски, устойчивой примерно в течение 30 секунд.

Молярную концентрацию раствора щелочи рассчитывают по формуле:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000 \cdot V_{\text{п}}}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{к}} \cdot V(\text{NaOH})},$$

и берут среднее арифметическое значение из сходящихся в пределах $\pm 0,2 - 0,3\%$ результатов титрования.

Лабораторная работа № 2

Определение кислотности молока

К 50 мл молока добавляют 4 мл 2%-го раствора фенолфталеина и титруют 0,1 М стандартным раствором NaOH до появления розовой окраски.

Удвоенный объем 0,1 М стандартного раствора NaOH с учетом поправочного коэффициента численно равен количеству градусов кислотности.

Свежее молоко должно иметь 16-18 и не больше 21 градуса.

Лабораторная работа № 3

Определение аммиака в солях аммония методом замещения

Сущность работы. Определение основано на том, что при добавлении к соли аммония формальдегида происходит реакция:



в результате которой выделяются ионы водорода в количестве, эквивалентном соли аммония. Выделившиеся ионы водорода титруют стандартным раствором щелочи в присутствии фенолфталеина.

Выполнение работы. В коническую колбу вместимостью 250-300 мл вводят (мерным цилиндром) 5 мл раствора формальдегида, разбавляют 5 мл воды, прибавляют 2-3 капли раствора фенолфталеина и осторожно нейтрализуют 0,1 М раствором гидроксида натрия, прибавляя его по каплям до появления не исчезающей бледно-малиновой окраски. Эта операция проводится для нейтрализации муравьиной кислоты, присутствующей в формальдегиде (объем щелочи, израсходованный на эту реакцию, в расчетах не учитывается). В нейтральный раствор вводят пипеткой 20 мл анализируемого раствора аммонийной соли, содержимое колбы перемешивают и через 1 минуту титруют выделившуюся кислоту стандартным раствором гидроксида натрия до появления розовой окраски.

Массу NH_3 рассчитывают по формуле:

$$m(\text{NH}_3) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} \cdot M(\text{NH}_3) \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

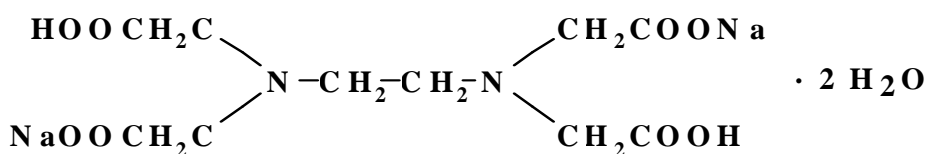
где $M(\text{NH}_3)$ – молярная масса аммиака.

Занятие № 5

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Приготовление и стандартизация этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА)

Комплексоны называют полиаминополикарбоновые кислоты. Наиболее широкое применение получила двухзамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}^* \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (трилон Б):



Рассчитывают навеску $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M=372,25\text{г/моль}$) для приготовления 500 мл 0,01 М раствора. Навеску взвешивают в весовом стаканчике на технических весах (она может отличаться от рассчитанной на $\pm 10\%$). Навеску $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ переносят из стаканчика в мерную колбу через воронку, смывают несколько раз стаканчик дистиллированной водой. Растворяют навеску, после растворения доводят раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Для стандартизации раствора ЭДТА применяют приготовленный титрованный раствор сульфата цинка. В мерную колбу вместимостью 100 мл наливают из бюретки на титровальной установке необходимое количество титрованного раствора соли цинка, разбавляют раствор до метки дистиллированной водой и перемешивают. Для титрования берут три пробы пипеткой вместимостью 20 мл, разбавляют водой (70-80 мл) и нейтрализуют избыточную кислотность по каплям раствором аммиака с массовой долей 2% по индикатору метиловому красному до перехода окраски из розовой в желтую.

*¹) Здесь через Y^{4-} обозначен депротонированный анион этилендиаминтетрауксусной кислоты .

После этого прибавляют 5 мл аммонийного буферного раствора, несколько крупинок индикатора эриохром черного Т до винно-красной окраски и титруют ЭДТА до появления синей окраски раствора. Рассчитывают молярную концентрацию раствора ЭДТА по формуле:

$$c(\text{ЭДТА}) = \frac{c(\text{ZnSO}_4) \cdot k \cdot V(\text{ZnSO}_4) \cdot V_{\text{п}}}{V_{\text{к}} \cdot V(\text{ЭДТА})},$$

где $c(\text{ЭДТА})$, $V(\text{ЭДТА})$ – молярная концентрация и объём ЭДТА (отсчитывается по бюретке), затраченный на титрование аликвоты раствора ZnSO_4 ; $c(\text{ZnSO}_4)$, k , $V(\text{ZnSO}_4)$ – молярная концентрация, поправочный коэффициент и объём титрованного раствора ZnSO_4 ; $V_{\text{к}}$, $V_{\text{п}}$ – объёмы колбы и пипетки.

Лабораторная работа № 4

Определение общей жесткости воды комплексонометрическим методом

Сущность работы. Определенный объем воды титруют стандартным раствором ЭДТА в среде аммонийного буфера с индикатором эриохром черным Т.

Выполнение работы. При определении жесткости воды (суммарного содержания солей кальция и магния) комплексонометрическим методом точно отмеренный объем воды 100-200 мл (пипеткой вместимостью 50-100 мл) титруется при нагревании до 60-70⁰С в присутствии 10 мл аммонийного буфера и индикатора эриохром черного Т рабочим раствором комплексона III до перехода винно-красной окраски в синюю (без сиреневого оттенка).

Расчет жесткости воды (общая жестк.) производится на содержание солей кальция и магния в миллимоль-эквивалентах на литр анализируемой воды по формуле:

$$\text{общая жестк.} = \frac{2c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot 1000}{V_{\text{воды}}}.$$

Занятие №6

Лабораторная работа № 5

Определение окисляемости воды

Под окисляемостью воды понимают способность веществ, содержащихся в воде, реагировать с окислителями. Количество кислорода, требуемое на окисление органических веществ и восстановителей (Fe^{2+} , NO_2^- , H_2S и др.), дает величину ХПК - химического потребления кислорода.

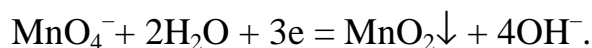
ХПК выражают количеством миллиграммов кислорода, которое необходимо для окисления веществ, содержащихся в 1 л исследуемой воды (мг О/л).

Методика определения ХПК зависит от концентрации хлорид-ионов в воде. Если содержание Cl^- -ионов менее 100 мг/л, ХПК определяют в кислой среде (метод Кубеля). При значительном содержании хлорид-ионов используют метод Шульца (окисление в щелочной среде).

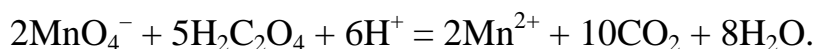
Восстановление KMnO_4 в кислой среде протекает по уравнению:



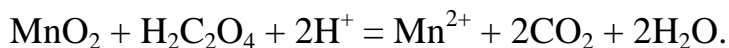
а в щелочной среде по уравнению:



Избыток введенного стандартного раствора перманганата калия в обоих случаях титруют раствором щавелевой кислоты:



Выпавший осадок оксида марганца также при этом восстанавливается:



Воду, предназначенную для определения ХПК, предварительно фильтруют через бумажный фильтр, промытый горячей дистиллированной водой.

**Качественное обнаружение и приближенное определение
концентрации хлорид-ионов**

К 5 мл исследуемой воды прибавляют три капли раствора нитрата серебра и по образовавшемуся осадку или мути ориентировочно судят о количестве хлорид-иона, содержащегося в исследуемой воде.

Характер осадка	Содержание хлорид-ионов в мг/л
Опалесценция, слабая муть	От 1 до 10
Сильная муть	От 10 до 50
Хлопья образуются, но не сразу оседают	От 50 до 100
Белый объемный осадок	Более 100

Если содержание хлорид-ионов по приближенному определению не превышает 100 мг/л, для количественного определения следует брать 100 мл воды. Если содержание хлорид-ионов более 100 мг/л, то следует брать 50 мл воды и менее.

Определение ХПК по методу Кубеля

В коническую колбу вместимостью 250-300 мл отмеривают пипеткой 100 мл исследуемой воды, прибавляют 10 мл раствора H_2SO_4 и из бюретки - 15 мл стандартного раствора перманганата калия. Должна появиться интенсивная розовая окраска. Колбу закрывают маленькой воронкой, вводят несколько стеклянных бусинок, нагревают до кипения и кипятят в течение 10 минут, наблюдая за окраской: если окраска жидкости во время кипения сильно слабеет, то прибавляют еще несколько миллилитров раствора перманганата калия и снова кипятят. Необходимо добиться такого положения, чтобы при кипячении сохранялась розовая окраска раствора. Фиксируют суммарное количество прибавленного перманганата калия (V_1).

Затем раствор снимают с плитки и к горячей жидкости осторожно прибавляют пипеткой 10 мл стандартного раствора щавелевой кислоты; перемешивают до тех пор, пока раствор не обесцветится. Избыток

прибавленной щавелевой кислоты в горячем растворе оттитровывают тем же раствором перманганата калия (V_2).

Расчет ХПК проводят по формуле:

$$XPK = \frac{[c(1/5KMnO_4)(V_1 + V_2) - c(1/2H_2C_2O_4)V(H_2C_2O_4)] \cdot 10^3}{V_{\text{воды}}} \cdot M(1/2O),$$

где V_1 – объем $KMnO_4$, прилитого в начале нагревания, мл; V_2 - объем $KMnO_4$, пошедшего на титрование избытка $H_2C_2O_4$, мл; $V(H_2C_2O_4)$ – объем раствора $H_2C_2O_4$, прилитого в начале кипячения; $V_{\text{воды}}$ – объем исследуемой воды, взятой на титрование.

Занятие №7

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Краткие теоретические сведения

Хроматография - это физико-химический метод разделения и анализа смеси, основанный на различной адсорбируемости компонентов в динамических условиях. Разделяемые компоненты распределяются между двумя фазами, одной из которых является неподвижная фаза с большой поверхностью, а другая представляет поток жидкости или газа, движущийся через слой неподвижного адсорбента. По признаку агрегатного состояния фаз хроматография классифицируется следующим образом (табл.1)

Таблица 1

Классификация методов по агрегатному состоянию фаз

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	Название
Твердая	Жидкая	Жидкостная адсорбционная (ЖАХ)
Жидкая	Жидкая	Жидкостно - жидкостная (ЖЖХ)
Твердая	Газ	Газо-адсорбционная
Жидкая	Газ	Газо-жидкостная распределительная (ГЖХ)

Классификация методов хроматографии возможна также по технике выполнения, по направлению движения подвижной фазы, по механизму разделения и т.д.

В результате хроматографического разделения компоненты смеси располагаются по зонам, образуя хроматограмму.

Качественный хроматографический анализ в методах бумажной и тонкослойной хроматографии выполняется с помощью эмпирического коэффициента R_f .

Количественный хроматографический анализ в газовой хроматографии основан на измерении различных параметров хроматографического пика: высоты, ширины, площади. В бумажной и тонкослойной хроматографии количественный анализ основан на измерении площади зоны локализации компонента (пятна) или какого-либо свойства, измеряемого непосредственно на хроматограмме и зависящего от концентрации.

Приборы и техника измерений

Для проведения хроматографического анализа используют как простейшие приспособления, так и достаточно сложные приборы.

При выполнении хроматографического разделения методом бумажной и тонкослойной хроматографии используют хроматографическую камеру-эксикатор или стакан с крышкой, имеющей приспособление для закрепления хроматограммы.

Современные высокоэффективные жидкостные хроматографы включают безимпульсную насосную систему подачи растворителя, обеспечивающую скорость 1-100 мл/мин, автоматическую подачу пробы в систему при давлении 10-100 атм, детектирующее устройство (проточный рефрактометр, спектрофотометр, потенциометрическая ячейка и пр.), позволяющее непрерывно регистрировать концентрацию вещества при его содержании 10^{-2} - 10^{-4} %.

Газохроматографический процесс осуществляется в приборах - газовых хроматографах, включающих систему подачи газа-носителя, систему подготовки и ввода пробы, хроматографическую колонку с системой регулирования температуры, детектора и систему регистрации, включая ЭВМ.

Распределительная хроматография

Распределительная хроматография основана на различии в коэффициентах распределения веществ между двумя несмешивающимися растворителями. Если раствор данного вещества привести в соприкосновение с растворителем, не смешивающимся с первым, то растворенное вещество через некоторое время распределяется между двумя растворителями. Отношение равновесных концентраций вещества в этих растворителях называется коэффициентом распределения (K). В простейшем случае $K=C_2/C_1$, где C_1 и C_2 - концентрация вещества в одном растворителе (1) и другом растворителе (2).

В распределительной хроматографии одним из растворителей пропитывают какое-нибудь твердое тело-носитель (бумагу, крахмал, силикагель, Al_2O_3 и др.). Растворитель, находящийся в порах носителя, называется неподвижным растворителем. На пропитанный растворителем носитель наносят анализируемый раствор смеси веществ и промывают другим растворителем (этот растворитель обычно называют подвижным). Если растворенные вещества имеют в данной паре растворителей разные коэффициенты распределения, то происходит разделение этих веществ: одни из них вымываются быстрее, чем другие.

Разделения методом распределительной хроматографии можно проводить на полосках бумаги, выполняющей роль носителя. В этом случае вид анализа называют бумажной распределительной хроматографией.

Лабораторная работа №6

Разделение и качественный анализ смеси катионов

В стеклянный стакан с крышкой наливают 10-15 мл растворителя. На полоске хроматографической бумаги длиной 20 см и шириной 3 см карандашом проводят стартовую линию на расстоянии 2 см от края, на которую в центре наносят каплю исследуемого раствора так, чтобы диаметр пятна не превышал 2-3 мм (рис.1). Пятно обводят простым карандашом и высушивают в шкафу. Операцию повторяют 3 раза, каждый раз высушивая пятно.

Полоску бумаги с нанесенным раствором опускают в стакан так, чтобы конец ее был погружен в растворитель не более чем на 0,5 см (пятно не должно погружаться в раствор и бумага не должна касаться стенок стакана). Бумагу закрепляют в прорези крышки и прижимают стеклом. При комнатной температуре время хроматографирования составляет 1-1,5 часа. После того, как растворитель поднимется от стартовой линии не менее чем на 10 см, процесс прекращают, полоску бумаги вынимают и высушивают в сушильном шкафу при открытой дверце (осторожно - не сжечь бумагу!). Измеряют расстояние f_p между стартовой линией и фронтом растворителя. По величине R_f , приведенной в табл. 2, вычисляют высоту подъема зоны f_x каждого катиона из заданной преподавателем комбинации и отмечают ее положение на бумаге карандашом. Для обнаружения катиона капилляром с проявляющим реагентом прикасаются к участку хроматограммы на высоте размещения зоны ожидаемого компонента. Появление характерной окраски подтверждает присутствие катиона в исследуемом растворе.

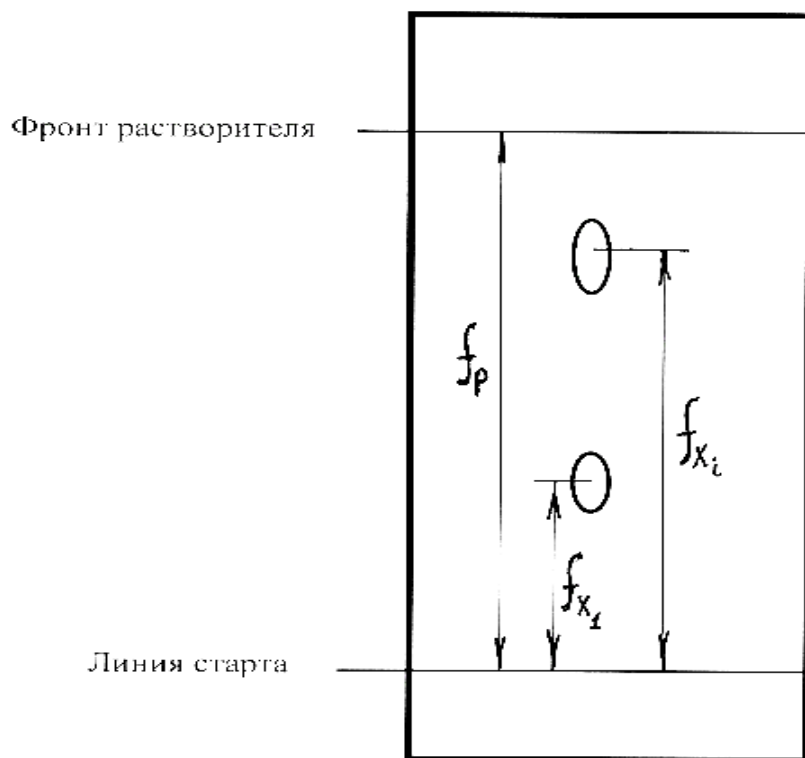


Рис.1. Бумажная хроматограмма смеси катионов

Таблица 2

Катион	Значение R_f	Расстояние, пройденное растворителем f_p	Высота подъема зоны $f_x = R_f \cdot f_p$	Проявитель	Окраска
Fe^{3+}	0,1			$K_4Fe(CN)_6$	Синяя
Cd^{2+}	0,1			Na_2S	Желтая
Ni^{2+}	0,13			Диметилглиоксим + NH_3 (пары)	Красная
Al^{3+}	0,15			Ализарин + NH_3 (пары)	Красная
Co^{2+}	0,54			$KSCN$ (в спирте)	Голубая
Pb^{2+}	0,70			KI	Желтая
Cu^{2+}	0,77			$K_4Fe(CN)_6$	Красная
Zn^{2+}	0,94			Дитизон в CCl_4	Красная

Результаты заносят в табл. 2.

Лабораторная работа №7

Качественный анализ аминокислот

Качественный анализ аминокислот основан на разделении смеси аминокислот методом распределительной бумажной хроматографии. В состав подвижной фазы входят: этиловый спирт, уксусная кислота, вода. Неподвижная фаза - вода, адсорбированная волокнами бумаги. Подвижный растворитель перемещается вдоль полосы хроматографической бумаги и увлекает смесь веществ, нанесенных в виде капли у одного края полосы. После разделения смеси хроматограмма обрабатывается раствором нингидрина, образующего окрашенные продукты при взаимодействии с аминокислотами.

Окраска меняется от голубой до оранжевой в зависимости от природы аминокислот. Чувствительность реакции 0,1 - 0,25 мг. Идентификация проявленных пятен проводится путем сопоставления величины R_f компонентов анализируемой смеси с R_f для индивидуальной аминокислоты. В данном

растворителе при строго одинаковых условиях (рН, температура, плотность бумаги и пр.) величина R_f постоянна и зависит от природы аминокислоты.

Выполнение работы

1. Подготовка хроматографической бумаги

Выполняют две параллельные пробы. На листе хроматографической бумаги размером 12x12 см перпендикулярно направлению волокон и параллельно нижнему краю проводят карандашом стартовую линию (см. рис.2). На ней наносят 7 точек. Параллельно стартовой линии проводят линию подъема фронта растворителя на расстоянии, указанном на рис.2.

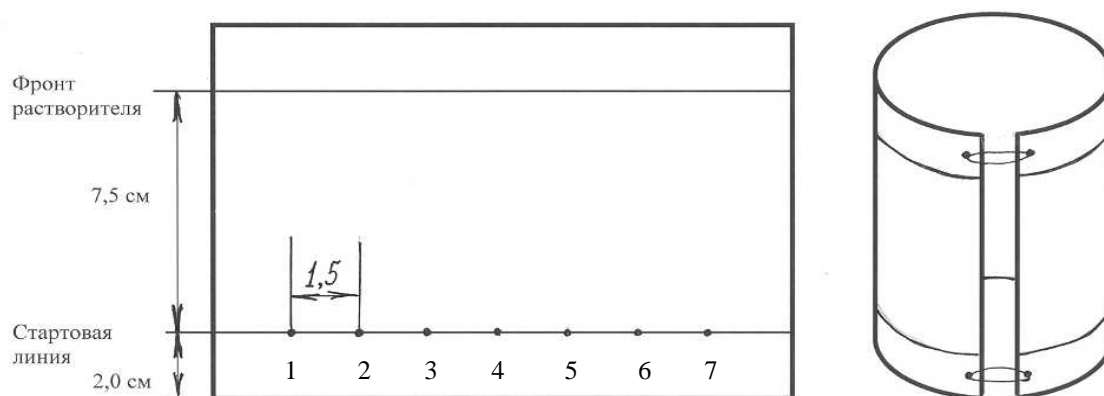


Рис.2. Схема разметки хроматографической бумаги

На стартовую линию хроматографической бумаги наносят по капле стандартных растворов аминокислот, которые могут входить в анализируемую смесь (первые 6 точек) и каплю анализируемой смеси (точка 7). Растворы наносят на бумагу капиллярной пипеткой. Нанесенное пятно не должно превышать 2 мм в диаметре, поскольку в процессе хроматографирования оно увеличивается приблизительно в три раза. После нанесения пятен бумагу высушивают и свертывают в цилиндр (рис.2). Края цилиндра скрепляют крючками из проволоки так, чтобы они не касались друг друга. При скреплении бумаги необходимо следить, чтобы не было перекоса нижнего края бумаги. Перекос может привести к неравномерному подъему растворителя при

хроматографировании. Бумажные цилиндры ставят на чистое стекло. Стартовая линия должна находиться внизу.

2. Хроматографирование

Хроматографическая камера состоит из стакана вместимостью 300 мл, помещенного в эксикатор. На дно стакана наливают растворитель: 5 мл этилового спирта с массовой долей 95% и 1 мл 1,5 М раствора уксусной кислоты. Для насыщения атмосферы парами растворителя хроматографическую камеру оставляют на 10 мин в закрытом состоянии.

Через 10 мин бумажные цилиндры ставят в стакан с растворителем и закрывают камеру. Уровень растворителя должен быть ниже стартовой линии. Процесс хроматографирования заканчивается тогда, когда подвижная фаза поднимается до линии подъема фронта растворителя, отмеченной на бумаге.

По окончании процесса хроматографирования бумажные цилиндры вынимают из камеры и измеряют фактическое расстояние от стартовой линии до уровня подъема фронта растворителя. Результат (f_p) записывают в табл. 3. Цилиндр ставят на стекло и сушат в сушильном шкафу при температуре 105°C до исчезновения запаха уксусной кислоты (не пересушить!).

3. Проявление хроматограммы

После высушивания хроматограмму проявляют раствором хингидрина. Раствор хингидрина находится в вытяжном шкафу в склянке с притертой пробкой. Цилиндр берут пинцетом за верхний край, быстро смачивают раствором хингидрина, дают раствору стечь. Цилиндр ставят на стекло и сушат в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 5-10 мин (осторожно, не пересушить!). При подсушивании проявляются окрашенные пятна.

4. Расчет и оформление

Измеряют расстояния от стартовой линии до центра каждой из зон стандартных аминокислот и расстояние, пройденное каждым компонентом анализируемой смеси (f_x). Рассчитывают значение R_f для индивидуальных

кислот и компонентов смеси: $R_f = \frac{f_x}{f_p}$. Полученные значения заносят в табл. 3.

По значению R_f и окраске пятен делают заключение о составе анализируемой смеси.

Таблица 3

Результаты качественного анализа смеси аминокислот

№ п/п	Название аминокислот	Хроматограмма 1 ($f_p =$)		Хроматограмма 2 ($f_p =$)	
		f_x	R_f	f_x	R_f
1					
2					
3					
4					
5					
6					

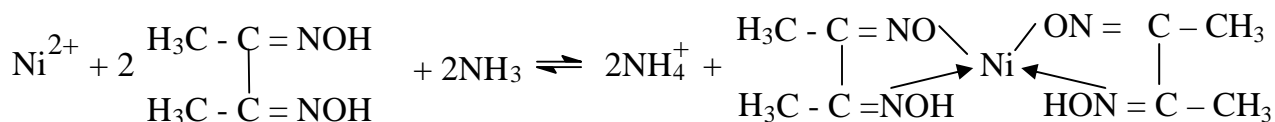
Осадочная хроматография

Осадочная хроматография основана на различной растворимости осадков, образуемых компонентами смеси с реактивами-осадителями, нанесенными на носитель. Анализ методами осадочной хроматографии может быть выполнен на бумаге, также пропитанной реактивом-осадителем. При нанесении на бумагу анализируемого раствора образуются зоны осадков, располагающиеся в зависимости от растворимости в виде колец по радиусу от центра пятна.

Лабораторная работа №8

Определение никеля

Количественное определение никеля основано на реакции образования окрашенного малорастворимого соединения его с диметилглиоксимом:



Выполнение работы

1. Приготовление стандартных растворов хлорида никеля

Для приготовления стандартных растворов взвешивают на аналитических весах точную навеску соли $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой около 0,2 г. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, растворяют в 25 мл 0,5 М раствора HCl и доводят до метки дистиллированной водой (раствор А). Раствор А наливают в бюретку вместимостью 25 мл. В мерные колбы вместимостью 50 мл переносят из бюретки 5,0; 10,0; 20,0 мл раствора А и разбавляют до метки дистиллированной водой. Исследуемый раствор никеля в мерной колбе вместимостью 50 мл доводят до метки дистиллированной водой.

2. Подготовка хроматографической бумаги

Для повышения надежности анализа берутся две полоски хроматографической бумаги. На каждую полоску наносят линию погружения бумаги в растворитель и стартовую линию (см. рис.3). Вдоль стартовой линии на равных расстояниях ставят четыре точки.

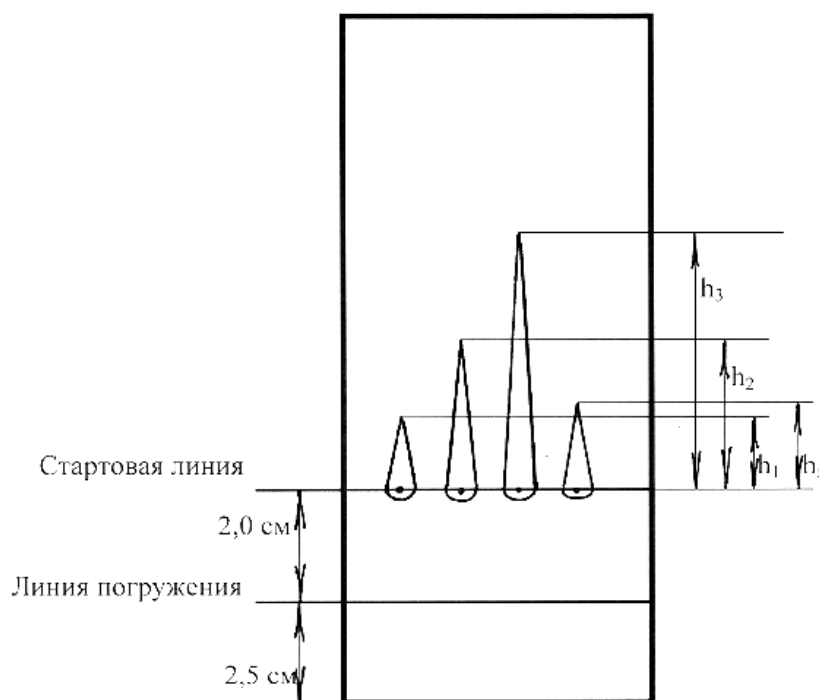


Рис.3. Схема образования окрашенных пиков на бумаге

Порции каждого раствора помещают на сухое чистое стекло и калиброванным капилляром наносят по капле на хроматографическую бумагу (рис.3). Капилляр предварительно промывают раствором не менее трех раз. Для этого раствор, находящийся на стекле, набирают в капилляр, прикасаясь узким концом его к поверхности раствора. Жидкость из капилляра удаляют прикосновением капилляра к кусочку фильтровальной бумаги. После третьего промывания капилляр вновь заполняют раствором, осушают снаружи фильтровальной бумагой, а содержимое капилляра количественно переносят на полоску хроматографической бумаги. Узким концом заполненного капилляра прикасаются к бумаге в первой точке и дожидаются полного впитывания жидкости из капилляра. Таким же образом наносят капли трех стандартных растворов. При этом используется один и тот же капилляр.

Затем полосы хроматографической бумаги с нанесенными каплями высушивают на воздухе.

3. Хроматографирование

После высушивания хроматограмму проявляют. На дно хроматографической камеры (стакан вместимостью 500 мл) наливают раствор глицерина на высоту примерно 4 см. Полоску хроматографической бумаги пропускают через прорезь в крышке стакана и погружают в растворитель до линии погружения. Цветные пятна должны быть выше уровня растворителя. Выступающую часть хроматографической бумаги загибают и прижимают стеклом. Хроматограмму проявляют 25-30 мин. При этом фронт растворителя поднимается на 8-10 см. После проявления хроматограмму вынимают из стакана, высушивают на воздухе.

4. Расчет и оформление результатов

На хроматограмме измеряют высоту окрашенных пиков (рис. 3). Результаты заносят в табл. 4. По экспериментальным данным строят градуировочный график в координатах "высота пика (h) - содержание никеля (m_{Ni} , мг)". Содержание никеля в стандартных растворах рассчитывают по уравнению:

$$m_{\text{Ni}} = \frac{m(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{A}) \cdot M(\text{Ni}) \cdot 1000}{50M(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})},$$

где m_{Ni} - содержание никеля в 50 мл разбавленного раствора, мг;

$m(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ - навеска $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (г); $V(\text{A})$ - объем раствора А, взятого для приготовления стандартных растворов (мл); $M(\text{Ni})$, $M(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ - молярные массы Ni^{2+} (58,71) и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (234,62).

Таблица 4

Результаты хроматографического определения никеля

Масса никеля, мг	Стандартные растворы			Исследуемый раствор
	1-й	2-й	3-й	

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев, В.Н. Количественный анализ/ В.Н.Алексеев.- М.:Химия, 1972.
2. Васильев, В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн.1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа/ В.П. Васильев.- М.: Дрофа, 2003.
3. Васильев, В.П. Аналитическая химия: лабораторный практикум/ В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина.- М.: Дрофа, 2004.
4. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии/ Ю.Ю. Лурье. - М.: ИД «Альянс», 2007.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Введение	3
1.	Занятие №1. Основные понятия титриметрического анализа	5
2.	Занятие №2. Расчеты по приготовлению растворов	10
3.	Занятие №3. Приготовление и стандартизация растворов титрантов	17
4.	Занятие №4. Приготовление и стандартизация 0,1 М раствора щелочи	23
5.	Занятие №5. Приготовление и стандартизация этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА)	27
6.	Занятие №6. Определение окисляемости воды	29
7.	Занятие №7. Хроматографический анализ	31
	Список литературы	42

Составители:

Кочергина Людмила Александровна
Чернявская Наталья Вячеславовна
Базанов Михаил Иванович;
под ред. М.И. Базанова

**Методические указания к занятиям кружка
«Химия и жизнь» (для учащихся 10 - 11 классов)**

Методические указания

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 14.12.2011. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 2,56. Уч.- изд. л. 2,84. .

Тираж 200 экз. Заказ

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов
ФГБОУ ВПО ИГХТУ
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7