

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тульский государственный университет»**

**Институт горного дела и строительства
Кафедра «Охрана труда и окружающей среды»**

Утверждено на заседании кафедры
«Охрана труда и окружающей среды»
« 21 » __06__ 2021 г., протокол № 6 _

Заведующий кафедрой



___ В.М. Панарин

**СБОРНИК МЕТОДИЧЕСКИХ УКАЗАНИЙ
К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)**

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

**основной профессиональной образовательной программы
высшего образования – программы бакалавриата**

по направлению подготовки
20.03.01 Техносферная безопасность

с направленностью (профилем)
Инженерная защита окружающей среды

Формы обучения: очная, заочная

Идентификационный номер образовательной программы: 200301-01-21

Тула 2021 год

Лабораторная работа 1.
Аналитическая классификация катионов.

гр	кислотно-основная		гр	сульфидная		гр	аммиачно-фосфорная	
	групп. реагент.	катионы		групп. реагент.	катионы		групп. реагент.	катионы
I	нет	Li^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+	I	нет	Li^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	I	нет	K^+ , Na^+ , NH_4^+
II	HCl	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} хлориды н/р в воде, кислотах	V	HCl	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} хлориды н/р в воде, кислотах	V	HCl	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} хлориды н/р в воде, кислотах
III	H_2SO_4	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} сульфаты н/р в воде, кислотах, щелочах	II	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + NH_3 + NH_4Cl	$(\text{Mg}^{2+})\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} карбонаты н/р в воде	II	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ + NH_3	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} , Li^+ фосфаты н/р в воде и аммиаке
IV	NaOH	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} гидроксиды обладают амфотерными свойствами, растворимы в кислотах и щелочах	IV	$\text{H}_2\text{S} + \text{HCl}$	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg_2^{2+} , As^{5+} , As^{3+} , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} сульфиды н/р в HCl	IV	HNO_3	Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , As^{5+} окисляются до высших степеней окисления
V	NaOH	Mn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} гидроксиды н/р в аммиаке и щелочах	-			-		
VI	NH_3	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg_2^{2+} гидроксиды растворимы в аммиаке с образованием аммиакатов	III	$(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} сульфиды н/р в воде, аммиаке, растворимы в HCl	III	Na_2HPO_4	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg_2^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} фосфаты растворимы в аммиаке с образованием аммиакатов

В первую аналитическую группу входят катионы группы щелочных металлов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и ион аммония. Катионы щелочных металлов имеют 2-х или 8-электронную оболочку инертного газа со сферической симметрией, которая обуславливает их устойчивость, слабую поляризуемость и отсутствие окраски (катионы s^1 -элементов). Химические связи в их соединениях, как правило, имеют ионный характер. Исключение составляет катион Li^+ , который вследствие малого радиуса, обладает поляризующей способностью и дает ковалентные связи в литийорганических соединениях.

Ко второй группе относятся ионы Cu^+ , Ag^+ и Au^+ и близкие к ним по химическим свойствам катионы $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Tl^+ , Pb^{2+} . Несмотря на то, что ионы меди, серебра и золота являются однозарядными, по свойствам они резко отличаются от катионов I аналитической группы. Это объясняется различным строением электронной оболочки. Катионы II

аналитической группы имеют электронную конфигурацию с 18 и 18+2 электронами, что обуславливает их достаточно высокую поляризующую способность. С поляризующимися анионами они образуют малополярные ковалентные соединения, трудно растворимые в воде (Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}). Кроме того, указанные соединения являются хорошими комплексообразователями, что находит применение в анализе. Указанные катионы осаждаются из раствора HCl , который является групповым реагентом.

К третьей аналитической группе относятся катионы щелочноземельных элементов, составляющих главную подгруппу III группы периодической системы (катионы s^2 -элементов). Указанные ионы имеют электронную конфигурацию инертных газов. Поэтому эти катионы устойчивы, слабо поляризуемы. В химических соединениях преобладает ионный характер связи. Растворимость солей последовательно уменьшается от Ca^{2+} к Ra^{2+} . Исключение составляют фториды, в которых происходит изменение структуры кристаллов (и следовательно энергии кристаллической решетки). Растворимость и сила гидроксидов повышается от Ca^{2+} к Ba^{2+} . Групповой реагент – H_2SO_4 . Ионы Be^{2+} и Mg^{2+} вследствие малых размеров ионных радиусов и относительно большого заряда их ядер по свойствам значительно отличаются от катионов III группы и относятся Be^{2+} к IV группе, Mg^{2+} к V группе.

К четвертой группе относятся катионы, гидроксиды которых обладают амфотерностью: Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} . Вследствие наличия вакантных р- и d- орбиталей (Cr) ионы легко образуют координационную связь, в результате чего получаются устойчивые аква- и гидроксокомплексы. Групповой реагент – NaOH или KOH в избытке.

Пятую аналитическую группу составляют ионы переходных элементов семейства Fe: Ti^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , а также Mg^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} , осаждаемые концентрированным раствором NH_4OH .

Переходные элементы склонны к реакциям окисления-восстановления и комплексообразования, что и используется при их обнаружении.

В шестую аналитическую группу входят катионы переходных элементов, в которых идет достройка d- подуровней, имеющие вакантные d-орбитали: Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Катионы являются хорошими комплексообразователями, вступают в реакции окисления-восстановления. При действии группового реагента NH_4OH они переходят в раствор в виде комплексных аммиаков, образованных по донорно-акцептному механизму.

Таким образом распределение ионов по аналитическим группам указывает на существование связи между аналитической классификацией ионов и периодической системой Д.И. Менделеева. В то время как в основу распределения элементов в периодической системе положены их порядковые номера, т.е. заряды их ядер, размещение ионов по аналитическим группам основано на свойствах соединений элементов. Поскольку химические свойства ионов обусловлены зарядом и электронной конфигурацией иона, то в аналитические группы часто входят ионы, образованные элементами разных групп периодической системы. В то же время один и тот же элемент образует несколько типов ионов, обладающих различными свойствами, например, Cr^{2+} , Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ или Mn^{2+} , Mn^{3+} , MnO_3^{2-} , MnO_4^{2-} , MnO_4^- и т.д.

Частные реакции катионов I аналитической группы.

Аналитическая классификация катионов

гр	кислотно-основная		гр	сульфидная		гр	аммиачно-фосфорная	
	групп. реагент.	катионы		групп. реагент.	катионы		групп. реагент.	катионы
I	нет	$\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$	I	нет	$\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$	I	нет	$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$
II	HCl	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$ хлориды н/р в воде, кислотах	V	HCl	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$ хлориды н/р в воде, кислотах	V	HCl	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$ хлориды н/р в воде, кислотах
III	H_2SO_4	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ сульфаты н/р в воде, кислотах, щелочах	II	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	$(\text{Mg}^{2+})\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ карбонаты н/р в воде	II	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_3$	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Li}^+$ фосфаты н/р в воде и аммиаке

В первую аналитическую группу входят катионы группы щелочных металлов $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ и ион аммония. Катионы щелочных металлов имеют 2-х или 8-электронную оболочку инертного газа со сферической симметрией, которая обуславливает их устойчивость, слабую поляризуемость и отсутствие окраски (катионы s^1 -элементов). Химические связи в их соединениях, как правило, имеют ионный характер. Исключение составляет катион Li^+ , который вследствие малого радиуса, обладает поляризующей способностью и дает ковалентные связи в литийорганических соединениях.

Реакции и ход анализа смеси катионов группы щелочных металлов и аммония (первая аналитическая группа катионов).

В первую аналитическую группу входят катионы группы щелочных металлов Na^+, K^+ и ион аммония.

Частные реакции катиона K^+

1. Гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ дает с растворами солей калия белый кристаллический осадок гидротартрата калия.

2. Гексанитро-(III)кобальтат натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ дает с катионами калия желтый осадок комплексной соли гексанитро-(III)кобальтата калия-натрия $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \downarrow$

3. Микрорископическая реакция. Гексанитро-(II)купрат натрия-свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ с катионами K^+ образует кубические кристаллы черного или коричневого цвета состава $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$.

4. Бледно-фиолетовое окрашивание пламени.

Частные реакции катиона Na^+

1. Дигидроантимонат калия KH_2SbO_4 образует с катионами Na^+ белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия.
2. Микрокристаллоскопическая реакция.
3. Окрашивание пламени горелки в желтый цвет.

Частные реакции катиона NH_4^+

1. Щелочи разлагают соли аммония с выделением газообразного аммиака.
2. Реактив Неслера (смесь комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ и KOH образует с катионами NH_4^+ красно-бурый осадок.

Частные реакции катионов II аналитической группы.

Аналитическая классификация катионов

гр	кислотно-основная		гр	сульфидная		гр	аммиачно-фосфорная	
	групп. реагент.	катионы		групп. реагент.	катионы		групп. реагент.	катионы
I	нет	$\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$	I	нет	$\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$	I	нет	$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$
II	HCl	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$ хлориды н/р в воде, кислотах	V	HCl	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$ хлориды н/р в воде, кислотах	V	HCl	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$ хлориды н/р в воде, кислотах
III	H_2SO_4	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ сульфаты н/р в воде, кислотах, щелочах	II	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	$(\text{Mg}^{2+})\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ карбонаты н/р в воде	II	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_3$	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Li}^+$ фосфаты н/р в воде и аммиаке

Ко второй группе относятся ионы Cu^+ , Ag^+ и Au^+ и близкие к ним по химическим свойствам катионы $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Tl^+ , Pb^{2+} . Несмотря на то, что ионы меди, серебра и золота являются однозарядными, по свойствам они резко отличаются от катионов I аналитической группы. Это объясняется различным строением электронной оболочки. Катионы II аналитической группы имеют электронную конфигурацию с 18 и 18+2 электронами, что обуславливает их достаточно высокую поляризующую способность. С поляризующимися анионами они образуют малополярные ковалентные соединения, трудно растворимые в воде (Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻). Кроме того, указанные соединения являются хорошими комплексообразователями, что находит применение в анализе. Указанные катионы осаждаются из раствора HCl , который является групповым реагентом.

Реакции и ход анализа катионов группы хлороводородной кислоты (вторая аналитическая группа катионов).

Ко второй группе относятся ионы Ag^+ и Pb^{2+} и $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Указанные катионы осаждаются из раствора HCl , который является групповым реагентом.

Частные реакции катионов Ag^+

1. Гидроксиды калия и натрия KOH и NaOH образуют с катионами Ag^+ бурый осадок оксида серебра Ag_2O .
2. Хромат калия K_2CrO_4 дает с катионом Ag^+ осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 , кирпично-красного цвета.
3. Бромид и иодид калия KBr и KI образуют с катионами Ag^+ бледно-желтый осадок бромида серебра и желтый осадок иодида серебра.

Частные реакции катиона Pb^{2+}

1. Гидроксиды калия и натрия KOH и NaOH образуют с катионами Pb^{2+} белый осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$, растворимый как в кислотах, так и в концентрированных растворах гидроксидов.
2. Серная кислота и сульфаты осаждают катионы Pb^{2+} , выпадает белый кристаллический осадок.
3. Хромат калия K_2CrO_4 и дихромат калия образуют с катионами Pb^{2+} малорастворимый хромат свинца Pb_2CrO_4 желтого цвета.
4. Иодид-ион I^- образует с катионом Pb^{2+} желтый осадок иодида свинца.

Частные реакции катиона $[\text{Hg}_2]^{2+}$

1. Гидроксиды образуют с катионом $[\text{Hg}_2]^{2+}$ черный осадок оксида ртути (I) Hg_2O .
2. Хромат калия K_2CrO_4 дает с катионами $[\text{Hg}_2]^{2+}$ красный осадок хромата серебра Hg_2CrO_4 , нерастворимый в гидроксидах и в разбавленной азотной кислоте.
3. Восстановление $[\text{Hg}_2]^{2+}$ до металлической ртути.

Частные реакции катионов III аналитической группы.

Аналитическая классификация катионов

гр	кислотно-основная		гр	сульфидная		гр	аммиачно-фосфорная	
	групп. реагент.	катионы		групп. реагент.	катионы		групп. реагент.	катионы
I	нет	$\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$	I	нет	$\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$	I	нет	$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$
II	HCl	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$ хлориды н/р в воде, кислотах	V	HCl	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$ хлориды н/р в воде, кислотах	V	HCl	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$ хлориды н/р в воде, кислотах
III	H_2SO_4	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ сульфаты н/р в воде, кислотах, щелочах	II	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	$(\text{Mg}^{2+})\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ карбонаты н/р в воде	II	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_3$	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Li}^+$ фосфаты н/р в воде и аммиаке

К третьей аналитической группе относятся катионы щелочноземельных элементов, составляющих главную подгруппу III группы периодической системы (катионы s^2 -элементов). Указанные ионы имеют электронную конфигурацию инертных газов. Поэтому эти катионы устойчивы, слабо поляризуемы. В химических соединениях преобладает ионный характер связи. Растворимость солей последовательно уменьшается от Ca^{2+} к Ra^{2+} . Исключение составляют фториды, в которых происходит изменение структуры кристаллов (и, следовательно, энергии кристаллической решетки). Растворимость и сила гидроксидов повышается от Ca^{2+} к Ba^{2+} . Групповой реагент – H_2SO_4 . Ионы Be^{2+} и Mg^{2+} вследствие малых размеров ионных радиусов и относительно большого заряда их ядер по свойствам значительно отличаются от катионов III группы и относятся Be^{2+} к IV группе, Mg^{2+} к V группе.

Реакции и ход анализа катионов группы серной кислоты (третья аналитическая группа катионов).

К третьей аналитической группе относятся катионы щелочноземельных металлов кальция, стронция, бария. Ион SO_4^{2-} с катионами Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} образует осадки, а с катионами других аналитических групп (в пределах определенных концентраций) осадка не дает. Разбавленная серная кислота - групповой реагент.

Частные реакции катиона Ba^{2+}

1. Хромат калия K_2CrO_4 дает с катионом Ba^{2+} осадок хромата бария BaCrO_4 , желтого цвета, нерастворимый в уксусной кислоте, но растворимый в сильных кислотах.
2. Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ также дает с катионом бария желтый осадок хромата бария.
3. Окрашивание пламени. Летучие соли бария окрашивают бесцветное пламя в желто-зеленый цвет.

Частные реакции катиона Ca^{2+}

1. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и другие растворимые соли щавелевой кислоты образует с катионом Ca^{2+} белый кристаллический осадок.
2. Микрокристаллоскопическая реакция. Образование осадка сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при взаимодействии катиона Ca^{2+} с серной кислотой.
3. Окрашивание пламени. Летучие соли бария окрашивают бесцветное пламя в кирпично-красный цвет.

Частные реакции катиона Sr^{2+}

Катион Sr^{2+} не имеет специфических реакций.

1. Гипсовая вода (насыщенный водный раствор гипса $(\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$) образует с катионом Sr^{2+} осадок сульфата стронция SrSO_4 .
2. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ осаждает катион Sr^{2+} в виде белого осадка.
3. Соли стронция окрашивают бесцветное пламя в карминово-красный цвет.

Лабораторная работа 2.

Частные реакции катионов четвертой аналитической группы.

Аналитическая классификация катионов.

гр	кислотно-основная		гр	сульфидная		гр	аммиачно-фосфорная	
	групп. реагент.	катионы		групп. реагент.	катионы		групп. реагент.	катионы
IV	NaOH	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} гидроксиды обладают амфотерными свойствами, растворимы в кислотах и щелочах	IV	$\text{H}_2\text{S} + \text{HCl}$	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , As^{5+} , As^{3+} , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} сульфиды н/р в HCl	IV	HNO_3	Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , As^{5+} окисляются до высших степеней окисления

К четвертой группе относятся катионы, гидроксиды которых обладают амфотерностью: Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} . Вследствие наличия вакантных p- и d- орбиталей (Cr) ионы легко образуют координационную связь, в результате чего получаются устойчивые аква- и гидроксокомплексы. Групповой реагент – NaOH или KOH в избытке.

Реакции и ход анализа катионов группы амфотерных гидроксидов (четвертая аналитическая группа катионов).

К четвертой группе относятся катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} и ионы As^{3+} , As^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} . Групповым реагентом является гидроксид калия или гидроксид натрия в избытке. Эти гидроксиды со всеми катионами четвертой группы образуют гидроксиды, растворяющиеся в избытке реагента.

Частные реакции катиона Al^{3+}

1. Раствор аммиака осаждает катион Al^{3+} .

2. Ализарин (1,2-диоксиантрахинон $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2\text{OH}$) и некоторые его производные образуют в аммиачной среде с $\text{Al}(\text{OH})_3$ труднорастворимое соединение ярко-красного цвета, называемое алюминиевым лаком.

3. Алюминон (аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты) дает с катионом Al^{3+} внутрикомплексную соль, имеющую красную окраску.

Частные реакции катиона Cr^{3+}

1. Водный раствор аммиака образует с катионом Cr^{3+} осадок гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ серо-зеленого или серо-фиолетового цвета.
2. Гидроксид натрия NaOH также дает осадок гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$.
3. Реакции окисления катиона Cr^{3+} в CrO_4^{2-} могут протекать в щелочной и кислой средах.

Частные реакции катиона Zn^{2+}

1. Раствор аммиака дает с катионом Zn^{2+} белый осадок гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, растворимый в избытке реагента с образованием комплексного соединения – аммиаката цинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.
2. Карбонаты щелочных металлов и аммония образуют белый осадок основной соли $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$.
3. Сероводород H_2S образует с катионом Zn^{2+} белый осадок сульфида цинка ZnS .
4. Гексациано-(II) феррат калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с катионом Zn^{2+} белый осадок двойной соли состава $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
5. Раствор дифенилтиокарбазона (дитизона) в хлороформе или четыреххлористом углеороде дает с катионом Zn^{2+} внутрикомплексную соль красного цвета.
6. Микрористаллоскопическая реакция.

Частные реакции катионов пятой аналитической группы.

Аналитическая классификация катионов.

гр	кислотно-основная		гр	сульфидная		гр	аммиачно-фосфорная	
	групп. реагент.	катионы		групп. реагент.	катионы		групп. реагент.	катионы
V	NaOH	Mn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} гидроксиды н/р в аммиаке и щелочах	-			-		

Пятую аналитическую группу составляют ионы переходных элементов семейства Fe: Ti^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , а также Mg^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} , осаждаемые концентрированным раствором NH_4OH .

Переходные элементы склонны к реакциям окисления-восстановления и комплексообразования, что и используется при их обнаружении.

Реакции и ход анализа катионов группы гидроксидов, нерастворимых в растворах гидроксидов NaOH и KOH (пятая аналитическая группа катионов).

К пятой группе относятся катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} и Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} . Гидроксиды катионов пятой группы не обладают амфотерностью (кроме сурьмы (III)), и не образуют растворимых аминокомплексов. Они количественно осаждаются избытком гидроксидов натрия или калия, которые являются групповым реагентом.

Частные реакции катиона Fe^{2+}

1. Гидроксиды калия и натрия KOH и NaOH осаждают катион Fe^{2+} в виде гидроксида железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Свежеосажденный осадок имеет белый цвет. На воздухе вследствие окисления кислородом приобретает серо-зеленый цвет.
2. Раствор аммиака дает с катионом Fe^{2+} осадок гидроксида железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$.
3. Гексациано-(III) феррат калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с катионом Fe^{2+} синий осадок турнбулевой сини гексациано-(III) феррата железа $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.
4. Диметилглиоксим (реагент Чугаева) образует с катионом Fe^{2+} внутрикомплексную соль карминово-красного цвета состава $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2] + \text{NH}_3$.
5. Окисление катиона Fe^{2+} в катион Fe^{3+} .

Частные реакции катиона Fe^{3+}

1. Гидроксиды калия и натрия KOH и NaOH осаждают катион Fe^{3+} в виде гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
2. Раствор аммиака дает с катионом Fe^{3+} красно-бурый осадок гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
3. Гексациано-(II) феррат калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с катионом Fe^{3+} темно-синий осадок берлинской лазури гексациано-(II) феррата железа $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.
4. Роданид аммония NH_4SCN образует с катионом Fe^{3+} роданид железа кроваво-красного цвета $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.

Частные реакции катиона Mn^{2+}

1. Гидроксиды калия и натрия KOH и NaOH осаждают катион Mn^{2+} с образованием белого осадка гидроксида марганца (II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$, растворимого в кислотах, но нерастворимого в щелочах.
2. Аммиак осаждают катион Mn^{2+} в виде $\text{Mn}(\text{OH})_2$.
3. Окисление катиона Mn^{2+} в анион MnO_4^- оксидом свинца PbO_2 , персульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Частные реакции катиона Bi^{3+}

1. Гидролиз солей – при сильном разбавлении выпадает белый осадок основной соли.
2. Гидроксиды калия и натрия KOH и NaOH осаждают катион Bi^{3+} с образованием белого осадка гидроксида висмута $\text{Bi}(\text{OH})_3$, растворимого в кислотах, но нерастворимого в щелочах.
3. Восстановление катионов Bi^{3+} до металлического висмута (осадок черного цвета) при действии хлорида олова SnCl_2 .
4. Микрористаллоскопическая реакция.

Частные реакции катиона Mg^{2+}

1. Гидроксиды калия и натрия KOH и NaOH осаждают катион Mg^{2+} с образованием белого аморфного осадка гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, растворимого в кислотах и солях аммония.
2. Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 дает с катионом Mg^{2+} в присутствии гидроксида и хлорида аммония белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония MgNH_4PO_4 .
3. Микрористаллоскопическая реакция.
4. Магнезон I (пара-нитробензолазорезорцин) или магнезон II в щелочной среде дает синюю окраску.

Лабораторная работа 3.

Частные реакции анионов первой группы

Группа	Анионы	Групповой реагент	Характеристика группы
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-}	Хлорид бария BaCl_2 в нейтральном или слабо щелочном растворе	Соли бария практически нерастворимы в воде
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	Нитрат серебра AgNO_3 в присутствии HNO_3	Соли серебра практически нерастворимы в воде и в разбавленной азотной кислоте
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Группового реагента нет	Соли бария и серебра растворимы в воде

Частные реакции анионов первой группы: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-}

Частные реакции анионов второй группы: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}

Частные реакции анионов третьей группы: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-

Лабораторная работа 4.

Гравиметрический анализ

1. Определение содержания воды в почвенном образце гравиметрическим методом.

Сущность метода: Гравиметрический анализ основан на точном измерении массы определяемого компонента пробы, выделенного в элементарном виде или в виде соединения определенного состава. Различают методы отгонки и методы осаждения. В методах отгонки определяемую составную часть исследуемого объекта отгоняют. Методы отгонки могут быть прямыми и косвенными. В прямых методах определяемый компонент отгоняют в предварительно взвешенный приемник с поглотителем и по увеличению его массы судят о количестве анализируемого вещества. В косвенных методах отгонки определяемый компонент отгоняют из навески исследуемого вещества и по уменьшению ее массы определяют его содержание. Таким способом определяют содержание влаги в образце, высушивая его навеску при определенной температуре до постоянной массы.

ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1. Взвесить пустую выпарительную чашку с точностью до 0,01 г. Записать ее массу (a).
2. Насыпать в чашку размельченный почвенный образец и взвесить. Записать общую массу (b).
3. Поместить чашку с почвой на 1 час в сушильный шкаф при температуре 110 °С.
4. Вынуть образец из сушильного шкафа и охладить его в эксикаторе.
5. После охлаждения до комнатной температуры взвесить исследуемый образец. Высушивание проводить до постоянной массы. Записать эту массу (c).
6. Рассчитать процентное содержание воды по следующей формуле:

$$\omega = \frac{b - c}{b - a} \cdot 100 \quad (\%)$$

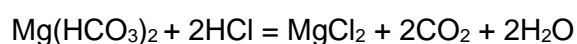
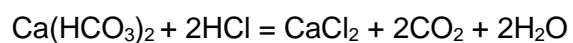
Полученное значение выражает процентное содержание всей воды, присутствующей в образце. Эта величина будет зависеть от количества осадков, выпавших за последнее время. Альтернативными оценками содержания воды являются полевая влагоемкость и содержание доступной воды. Полевая влагоемкость - это количество воды, сохраняющееся в почве после того, как ее избыток дренируется под влиянием гравитационных сил. Для получения этого значения необходимо, чтобы почва в полевых условиях была целиком затоплена в течение нескольких минут. Затем через 48 ч можно отобрать образец для проведения исследования. Доступная вода - это та вода, которая может поглощаться растениями. Ее содержание можно определить высушиванием взвешенного образца при комнатной температуре до постоянной массы. Разность масс влажной и сухой почвы равна содержанию доступной воды.

Лабораторная работа 5.

Кисотно-основное титрование.

Определение временной жесткости воды.

Сущность метода: Определение временной жесткости основано на титровании гидрокарбонатов соляной кислотой:



Ход определения: В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают пипеткой 50 мл водопроводной воды, добавляют 50 мл дистиллированной воды, 2-3 капли индикатора метилоранжа и титруют 0,1н раствором соляной кислоты до изменения окраски раствора из оранжевой в розовую. Определение повторяют 3-4 раза, берут средний результат.

Расчет проводят по формуле:
$$\text{Ж} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{пробы}}} .$$

Лабораторная работа № 6

Комплексометрическое титрование.

Комплексометрическое определение железа.

Сущность метода. Железо определяют титрованием комплексом III при pH=1-2 с индикатором сульфосалициловой кислотой. Для создания необходимой среды в кислый анализируемый раствор вводят гликоль.

Ход анализа

На аналитических весах взвешивают 0,2000 г железоаммонийных квасцов. Навеску переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 10 капель концентрированной HCl, 50 мл воды, на кончике шпателя 0,2 - 0,3 г гликоля, нагревают до 40-50°, вводят 5 мл 5%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют 0,05н раствором комплексона III до изменения окраски раствора из красной в желтую.

Процентное содержание железа рассчитывают по формуле:

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{V_{\text{компл III}} \cdot c_{\text{М компл III}} \cdot 0,05585}{m_{\text{пробы}}} \cdot 100 \quad (\%), \text{ где}$$

$V_{\text{компл. III}}$ - объём раствора комплексона III (мл)

$c_{\text{М компл III}}$ - концентрация раствора комплексона III (моль/л)

m - навеска квасцов в г.

Найденное процентное содержание железа сравнить с теоретическим. Рассчитать абсолютную и относительную ошибку определения. Определение повторяют 2-3 раза. Для расчета используют средний результат.

Лабораторная работа 7-8.

Анализ конкретных объектов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОГО КАЛИЯ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ ПЕЙВЕ

1. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Целью работы является ознакомление с методами определения содержания подвижного калия в почве, величина которого свидетельствует о степени обеспеченности почвы этим элементом и учитывается в рекомендациях по применения калийных удобрений.

Задачи работы заключаются в практическом освоении метода Пейве, агрохимическом анализе конкретных образцов почвы и установлении необходимости применения калийных удобрений.

2. РОЛЬ КАЛИЯ В ЖИЗНИ РАСТЕНИЙ

Калий поглощается растениями в виде катиона K^+ , по-видимому, оставаясь в клетке в ионной форме и образуя лишь слабые связи с органическими веществами. Он содержится главным образом в цитоплазме и вакуолях, в ядре отсутствует. Около 20% калия удерживается в клетках растений в обменно-поглощенном состоянии коллоидами цитоплазмы, а основная часть ($\approx 80\%$) находится в клеточном соке и легко извлекается водой. Поэтому калий легко вымывается дождем, особенно из старых листьев.

Накапливаясь в клетке в значительных количествах, калий является основным противоионом для нейтрализации отрицательных зарядов, как неорганических анионов, так и клеточных полиэлектролитов, а также создает ионную асимметрию и разность электрических потенциалов между клеткой и средой. Возможно, именно в этом проявляется специфическая функция калия, делающая его незаменимым элементом минерального питания растений.

Значение калия в жизни растений многообразно. Он способствует нормальному течению фотосинтеза, усиливая отток высокомолекулярных углеводов (целлюлозы, гемицеллюлозы, пектиновых веществ, ксиланов и др.) из пластинки листа в другие органы, в результате чего утолщаются клеточные стенки соломины злаковых культур и повышается устойчивость хлебов к полеганию; катализирует работу некоторых ферментов, а также способствует синтезу и накоплению в организме ряда витаминов (тиамина, рибофлавина); имеет важное значение для деятельности замыкающих клеток устьиц, для водоудерживающей способности клеток и, следовательно, определяет водный режим растений.

1.Определение содержания воды в почвенном образце гравиметрическим методом.

Сущность метода: Гравиметрический анализ основан на точном измерении массы определяемого компонента пробы, выделенного в элементарном виде или в виде соединения определенного состава. Различают методы отгонки и методы осаждения. В методах отгонки определяемую составную часть исследуемого объекта отгоняют. Методы отгонки могут быть прямыми и косвенными. В прямых методах определяемый компонент отгоняют в предварительно взвешенный приемник с поглотителем и по увеличению его массы судят о количестве анализируемого вещества. В косвенных методах отгонки определяемый компонент отгоняют из навески исследуемого вещества и по уменьшению ее массы определяют его содержание. Таким способом определяют содержание влаги в образце, высушивая его навеску при определенной температуре до постоянной массы.

ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1. Взвесить пустую выпарительную чашку с точностью до 0,01 г. Записать ее массу (a).
2. Насыпать в чашку размельченный почвенный образец и взвесить. Записать общую массу (b).
3. Поместить чашку с почвой на 1 час в сушильный шкаф при температуре 110 °С.
4. Вынуть образец из сушильного шкафа и охладить его в эксикаторе.
5. После охлаждения до комнатной температуры взвесить исследуемый образец. Высушивание проводить до постоянной массы. Записать эту массу (c).
6. Рассчитать процентное содержание воды по следующей формуле:

$$\omega = \frac{b - c}{b - a} \cdot 100 \quad (\%)$$

Полученное значение выражает процентное содержание всей воды, присутствующей в образце. Эта величина будет зависеть от количества осадков, выпавших за последнее время. Альтернативными оценками содержания воды являются полевая влагемкость и содержание доступной воды. Полевая влагемкость - это количество воды, сохраняющееся в почве после того, как ее избыток дренируется под влиянием гравитационных сил. Для получения этого значения необходимо, чтобы почва в полевых условиях была целиком затоплена в течение нескольких минут. Затем через 48 ч можно отобрать образец для проведения исследования. Доступная вода - это та вода, которая может поглощаться растениями. Ее содержание можно определить высушиванием взвешенного образца при комнатной температуре до постоянной массы. Разность масс влажной и сухой почвы равна содержанию доступной воды.

Модуль 2. Физико-химические методы анализа

Лабораторная работа № 9

Приготовление растворов и расчеты их концентраций

Цель работы. Освоить способы предварительных расчетов при подготовке растворов для проведения количественных химических измерений.

1. Общие положения

1.1. Способы выражения концентраций раствора

Концентрацией раствора называется содержание растворенного вещества в определенной массе или определенном объеме раствора или растворителя. Ниже приведены наиболее часто употребляемые в анализе способы выражения концентрации.

1. Процентная концентрация (С) по массе или массовая доля.
Общая масса раствора составляет – 100 %.

Отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора есть массовая доля, а умноженная на 100 % дает процентную концентрацию.

Пример:
$$C = \frac{m_1}{m_2} \times 100(\%) \quad (1)$$

Общая масса раствора равна 170 г (m_2), масса растворенного вещества – 17 г (m_1), какова процентная концентрация раствора:

170 г - 100 % ,

17 г - x % ,

$$x = \frac{17 \times 100\%}{170} = 10\%$$

2. Молярная концентрация или молярность (C_M или M).
 M – мольная масса , г/моль.

$$C_M = \frac{m_i}{M \times V} \quad (2)$$

Число молей растворенного вещества , содержащихся в 1 л раствора (моль / л).

Пример:

170 мл (V) раствора поместили 17 г (m_1) хлорида натрия. Какова его молярность.

170 мл - 17 г

1000 мл - x г

$$X = \frac{17 \times 1000}{170} = 100 \text{ г/л.}$$

Сколько молей (n) составляют 100 г NaCl ?

$M = 1 \text{ г м NaCl} = 23 \text{ г} + 35 = 58 \text{ г/моль,}$

$N = 100 \text{ г} / 58 \text{ г} = 1,7 \text{ моль/л.}$

$C_M = 1,7 \text{ М ;}$

3. Эквивалентная концентрация или нормальность (C_N или N_N).

Э - эквивалентная масса, г/ эквивалент.

Число эквивалентного растворенного вещества в 1 л раствора.

Пример:

17 г (m_1) хлорида натрия в 170 мл (0,17 л) воды. Какова нормальность раствора:

17 г - 1700 мл $x_g = 100 \text{ г (в 1 л)}$

x г - 1000 мл

100 г 1 моль = 1 г - экв. (NaCl) = 58

100 г = 1,7 г - экв.

$C_N = 1,7 \text{ экв/л;}$

$$C_N = \frac{m_1}{\text{Э} \times V} \quad \text{экв/л} \quad (3)$$

4. Титр раствора (Т).

Число единиц массы растворенного вещества, содержащихся в 1 мл раствора, (г/мл).

$$T = \frac{m_1(\text{г})}{V(\text{мл})} \quad (4)$$

$$T = \frac{C\% \times d}{100} = \frac{C_M \times M}{1000} = \frac{C_N \times \text{Э}}{1000} \quad (5)$$

m_1 – масса растворенного вещества, г

m_2 – масса раствора, г

V - объем раствора, л

M - молярная масса, г/моль

\mathcal{E} - эквивалентная масса, г/ эквивалент

D - плотность раствора, г/см³ (г/мл)

Титр по определяемому веществу показывает количество граммов определяемого вещества (HCl), соответствующего 1 мл рабочего раствора (NaCl):

$$T_{HCl/NaOH} = \frac{C_H}{1000} \times \mathcal{E}_{NaOH} \quad (6)$$

5. Основная единица измерения количества вещества – моль.

Моль - количество вещества, содержащее столько же структурных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов), сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода C^{12} . Поэтому необходимо указывать, например, моль молекулы, метана, моль атомов натрия, моль ионов кальция.

6. **Молярная масса** - масса 1 моля вещества. Обозначение M , единицы измерения г/ моль, например, $M_{H_2} = 18$ г/моль, $M_{NaOH} = 40$ г/моль.

7. **Эквивалент** – количество вещества, взаимодействующее без остатка (соединяющееся, замещающее, вытесняющее) с 1 молем атомов водорода (или с $\frac{1}{2}$ молекул водорода).

Согласно определению, единица измерения эквивалентна – моль, например, эквивалент серной кислоты $\frac{1}{2}$ моля, эквивалент гидроксида алюминия $\frac{1}{3}$ моля и т. д.

8. **Эквивалентная масса** - масса одного эквивалента вещества.

Обозначение \mathcal{E} , единица измерения – г/экв, например

$$\mathcal{E}_{Na_2CO_3} = 53 \text{ г/экв}; \quad \mathcal{E}_{H_2SO_4} = 49 \text{ г/экв.}$$

Ниже приведены следующие формулы для вычисления эквивалентных масс сложных веществ:

$$\mathcal{E}_{\text{оксида}} = \frac{M_{\text{оксида}}}{\text{число атомов}}$$

$$\mathcal{E}_{\text{кислоты}} = \frac{M_{\text{кислоты}}}{\text{основность кислот}}$$

$$\mathcal{E}_{\text{основания}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{основания}}}{\text{кислотность основания}}$$

$$\mathcal{E}_{\text{соли}} = \frac{M_{\text{соли}}}{\text{число атомов металла} \times \text{валентность металла}}$$

М – молярная масса соединения.

Основность кислоты определяется числом протонов, которое отдает молекула кислоты, реагируя с основанием.

Кислотность основания определяется числом протонов, присоединяемых молекулой основания при взаимодействии его с кислотой.

Например:

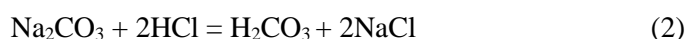
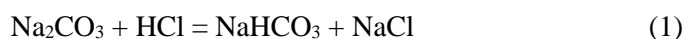
$$\mathcal{E}_{CaO} = \frac{M_{\text{оксида}}}{2} = \frac{56}{2} = 28 \text{ г / экв}$$

$$\mathcal{E}_{H_3PO_4} = \frac{M_{\text{кислоты}}}{3} = \frac{98}{3} = 32,66 \text{ г / экв}$$

$$\mathcal{E}_{NaOH} = \frac{M_{\text{основания}}}{1} = \frac{40}{1} = 40 \text{ г / экв}$$

$$\mathcal{E}_{Na_2CO_3} = \frac{M_{\text{соли}}}{2 \times 1} = \frac{106}{2} = 53 \text{ г / экв.}$$

Эквивалентная масса одного и того же вещества бывает разная в зависимости от течения реакции:



Эквивалент Na_2CO_3 в уравнении (1) равен его молярной массе, во втором – половине молярной массы, т. к. в (1) в реакции принимает участие 1 атом натрия.

$$\mathcal{E} = \frac{M_{Na_2CO_3}}{1 \times 1}$$

Во 2- ом случае – два натрия:

$$\mathcal{E} = \frac{M_{Na_2CO_3}}{2 \times 1}$$

Раствор, содержащий в 1 л 1 эквивалент растворенного вещества, называется однонормальным (1,0 н), 0,1 эквивалента – децинормальным (0,1 н), 0,01 эквивалента – сантинормальным (0,01 н).

Для экспериментального определения концентрации растворов применяют метод объемного анализа: определяют концентрацию исследуемого раствора с помощью другого раствора известной концентрации – титрованного раствора. Реагирующие вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных соотношениях. Эквивалент одного вещества реагирует с эквивалентом другого вещества, поэтому растворы одинаковой эквивалентной концентрации реагируют в равных объемах, обратно пропорциональных их нормальностям:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{H_2}}{C_{H_1}} \quad (7)$$

Зная концентрацию C_{H_1} и объемы V_1 и V_2 можно вычислить концентрацию C_{H_2}

$$C_{H_2} = \frac{V_1 \times C_{H_1}}{V_2} \quad (8)$$

Так как концентрация солей в природных водах невелика, то вместо эквивалентной массы в растворах используют тысячную долю ее - миллиэквивалент $M_{\text{эkv}}/\text{л}$.

Если нужно выразить концентрацию C_{H_2} в м или эквивалентах на литр, то формула приобретает вид:

$$C_{H_2} = \frac{V_1 \times C_{H_1} \times 1000}{V_2} \quad [\text{м экв/л}] \quad (9)$$

Если выразить найденный результат в весовой форме, то в вышеприведенную формулу вводят эквивалент \mathcal{E} :

$$C_{H_2} = \frac{V_1 \times C_{H_1} \times \mathcal{E} \times 1000}{V_2} \quad [\text{мг/л}] \quad (10)$$

Таким образом, концентрации можно выразить, как

$$C\% = \frac{M_1}{M_2} \times 100\%$$

$$C_M = \frac{m_1}{M \times V(\text{л})} \quad \text{моль / л}$$

$$C_H = \frac{m_1}{\Xi \times V (\text{л})} \quad \text{экв / л}$$

$$T = \frac{m_1}{V (\text{мл})} \quad (\text{г / мл})$$

2. Проведение расчетов в соответствии с заданием.

На основании положений изложенных в разделе 1, провести расчеты концентраций полученных растворов или установить необходимые массы, объемы и количества веществ, требуемых для приготовления растворов.

3. Задания на работу

1. Вычислить титр и нормальность раствора, приготовленного путем растворения в мерной колбе на 1 л 6,3894 г NaOH
2. Вычислить титр раствора, если найденная нормальность раствора KOH путем его титрования раствором HCl, равна 0,0987.
3. На титровании 100 мл природной воды для определения концентрации карбонат – ионов пошло 1,2 мл 0,1н HCl. Вычислить содержание CO_3^{2-} в эквивалентной и весовой формах.
4. Какую навеску NaCl следует взять, чтобы при растворении ее в мерной 1 л колбе получился раствор, 1 мл которого осаждает из раствора 0,5 мг AgNO_3 .
5. При определении в воде хлорид-ионов пошло на титрование 100 мл воды 0,4 мл 0,03н раствора AgNO_3 . Вычислить содержание хлорид-ионов в эквивалентной и весовой формах.
6. На титрование 25 мл раствора KOH расходуется 23,25 мл соляной кислоты ($T_{\text{HCl}} = 0,007352$ г/мл). Найти нормальность раствора KOH.
7. Рассчитать навеску кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необходимую для приготовления 500 мл 0,1н раствора.
8. Рассчитать навеску буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 250 мл 0,2н раствора буры. Вычислить титр полученного раствора.
9. На титрование 25 мл раствора едкого натрия ($T = \text{NaOH} / \text{HCl} = 0,0049044$ г/мл) расходуется 25 мл раствора соляной кислоты. Найти нормальность раствора соляной кислоты.
10. Титр раствора NaOH равен 0,0400 г/мл. Найти титр этого раствора по HCl.
11. Сколько граммов соды Na_2CO_3 содержится в 500 мл 0,25н раствора.
12. Найти массу воды и медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 1 л раствора, содержащего 8% безводной соли. Плотность 8% раствора = 1,084 г/мл.
13. Сколько мл 96% серной кислоты нужно взять для приготовления 1л 0,5 н раствора $d=1,84$ г/мл.

14. Какова молярность 20 %-ного раствора соляной кислоты ($d=1,10$ г/мл)
15. Рассчитать навеску соды (Na_2CO_3) для приготовления 250 мл 0,1н раствора.
16. Сколько мл 18,5% HCl , плотностью ($d = 1,09$ г/мл) потребуется для приготовления 0,5л 0,1н раствора.
17. Сколько мл HCl необходимо для приготовления 0,5 л 0,1н раствора. ($d=0,9$ г/мл)
18. Вычислить концентрацию ионов водорода в 0,1М раствора хлорноватистой кислоты ($K=5 \cdot 10^{-8}$).
19. Какие объемы 2 и 6 М раствора нужно смешать для приготовления 500 мл 3 М раствора? Изменение объема при смешивании пренебречь.
20. Найти массы воды и медного купороса, необходимые для приготовления 1л раствора, содержащего 8% (масс.) безводной соли. Плотность 8% раствора равна $1,084$ г/см³.
21. Какой объем 96 %-ой (масс.) серной кислоты ($=1,84$ г/см³) и какую массу воды нужно взять для приготовления 100 мл 15% (масс.) раствора ($=1,10$ г/см³).
22. В 250 г воды растворено 50 г кристаллогидрата. Вычислить массовую долю кристаллогидрата и безводного сульфата железа (2) в растворе.
23. Какую массу воды нужно прибавить к 200 мл 30 % (масс.) раствора ($=1,33$ г/см³) для получения 10 % раствора щелочи.

4.Отчет.

По проведенным расчетам подготовить отчеты в соответствии с заданиями.

Лабораторная работа № 10

Поверка мерной посуды

Цель работы: научиться методике установления точности измерений с помощью мерной посуды.

При проведении анализов следует использовать мерную посуду с клеймом проверки. При отсутствии клейма проводят проверку градуировки новой мерной посуды по массе заполнения ее дистиллированной воды.

Для получения правильных результатов необходимо учесть:

– тепловое расширение воды из стекла посуды, а также различия плотностей воды и использования при взвешивания на воздухе разновеса, пользуясь таблицей 1.

Перед взвешиванием дистиллированную воду и посуду выдерживают в весовой в течении 1 часа.. Ошибка в измерении температуры окружающего воздуха на 1° С приводит к ошибке в определении вместимости посуды примерно на 0,02 %.

Таблица 1 .

М – масса воды (г), которая в стеклянной посуде занимает объем равный 1000 см³

Температура, ° С	Давление, мм		
	760	740	720
15	997,93	997,96	997,99
16	997,80	997,83	997,86
17	997,65	997,68	997,71
18	997,51	997,54	997,57
19	997,34	997,37	997,40
20	997,18	997,2	997,24
21	997,00	997,03	997,06
22	996,80	996,83	996,86
23	996,61	996,64	996,67
24	996,39	996,42	996,45
25	996,18	996,21	996,23

Для проверки вместимости пипетки в нее набираем воду до метки и сливают, держа пипетку в вертикальном положении и прикасаясь кончиком к стенке взвешенного заранее бюкса. Через 5 сек. После вытекания всей воды пипетку отводят, не встряхивая, от края бюкса. При пополнении анализов применяют этот способ вливания жидкости из пипетки, закрывают бюкс и взвешивают его с точностью до 0,001 г. температуру воды принимают равной температуре воздуха, проводят не менее 3 измерений, из которых находят среднее.

Пример. Масса воды в пипетке вместимостью 25,0 см³ при 23° С и атмосферном давлении 742 мм Нг, согласно таблице 1 должна быть равной:

$$m = \frac{996.64 \times 25 \text{ см}^3}{1000 \text{ см}^3} = 24,916 \text{ г} \quad m = \frac{M \times V \text{ см}^3}{1000 \text{ см}^3}$$

при взвешивании средняя масса воды в пипетке оказалась равной 24,884 г. разница составляет: 24,916 – 24,884 = 0,032 г. таким образом, с учетом плотности воды, вместимость проверяемой пипетки на 0,032 см³ меньше и составляет 25,0 – 0,032 = 24,968 см³.

Для мерных пипеток допустимы следующие погрешности:

Вместимость, см ³	1	2	5	10	25	50	100
Отклонение, см ³	± 0,003	± 0,006	± 0,01	± 0,02	± 0,04	± 0,05	± 0,08

Пипетки, погрешность которой превышает допустимую, нельзя использовать для работы.

Лабораторная работа № 11

Количественные измерения в АА спектроскопии

Цель и задачи работы. Познакомиться с методом отбора и контроля веществ, загрязняющих воздух рабочей зоны. В основу работы положена аттестованная методика фотометрического определения концентрации хлора по иодокрахмальной реакции.

Методика предназначена для измерения концентрации хлора в организованных газовых выбросах на предприятиях химической промышленности.

1. Теоретические сведения

1.1. Общие рекомендации при работе с фотоколориметрами

Надежность результатов измерений при работе на фотоколориметрах обеспечивается, в первую очередь, правильной установкой (юстировкой) и эксплуатацией приборов. Приступить к измерениям можно только после тщательного ознакомления с устройством прибора и правилами его эксплуатации. Измерения на фотоколориметрах можно начинать через 15-20 мин после включения прибора для того, чтобы установился режим накала лампы осветителя.

Большое значение для получения правильных результатов имеет чистота кювет. Кюветы всегда должны быть тщательно вымыты; желательно хранить их заполненными дистиллированной водой. Брать кюветы при измерениях можно только за боковые стенки, через которые не проходит поглощаемый поток света.

1.2. Растворы сравнения (нулевые растворы)

Измерения оптической плотности стандартного и исследуемого окрашенных растворов всегда производят по отношению к раствору сравнения (нулевому раствору). В качестве раствора сравнения можно использовать аликвотную часть исследуемого раствора, содержащего все добавляемые компоненты, кроме реагента, образующего с определяемым ионом окрашенные соединения. В том случае, когда сам реагент имеет окраску, раствор сравнения приготавливают следующим образом: к небольшому количеству дистиллированной воды прибавляют реагент и все компоненты (кроме определяемого) в тех же количествах, что и при приготовлении окрашенных растворов определяемого вещества. Затем раствор доводят водой до требуемого объема и перемешивают. Если добавляемый реагент и все остальные компоненты растворы сравнения бесцветны и, следовательно, не поглощают лучей в видимой области спектра, то в качестве раствора сравнения можно использовать дистиллированную воду.

При небольшом избытке реагента оптические плотности растворов окрашенного комплекса и чистого реагента целесообразнее измерять отдельно по отношению к чистому растворителю и затем косвенным приемом определить оптическую плотность ΔD , обусловленную поглощением только анализируемого комплекса.

1.3. Поправка на холостой опыт

Выделение определяемых компонентов из разбавленных растворов и отделение их от мешающих элементов при анализе веществ высокой степени чистоты производят обычно химическим путем с помощью различных реактивов, посуды, аппаратуры. Хотя для этих целей, как правило, применяют специально очищенные реактивы и дважды перегнанную воду, все же они могут содержать определенную примесь, а стеклянная и кварцевая посуда тоже частично растворяется под действием применяемых кислот, щелочей и т.д. Поэтому при фотометрировании определенных микропримесей элементов всегда проводят холостой опыт, т.е. проделывают все те же операции с реактивами только без анализируемого вещества. Эту поправку на холостой ход вычитают из полученного результата анализа. Для достижения высокой чувствительности необходимо, чтобы поправка на холостой опыт была значительно меньше определяемого количества примеси.

1.4. Выбор кювет

Измерение оптической плотности окрашенных растворов при помощи фотоколориметров и спектрофотометров проводят в специальных сосудах – кюветах, которые имеют толщину поглощающего слоя от 2 мм до 5 см. Кюветы выбирают в соответствии с интенсивностью окраски фотометрируемого раствора. Для интенсивно окрашенных растворов, как правило, применяют кюветы с толщиной слоя до 1 см. Слабо окрашенные растворы, наоборот, фотометрируют в самых больших кюветах – с толщиной слоя 3-5 см. Кюветы с максимальной толщиной поглощаемого слоя выбирают также при определении чувствительности метода, т.е. при определении наименьшей концентрации окрашенного вещества.

1.5. Выбор реагента

Реагент для фотометрического определения выбирается, прежде всего, исходя из специфичности взаимодействия анализируемого вещества с определенными аналитическими группами органических реагентов. Например, для никеля специфическими реагентами являются органические вещества, содержащие оксимную группу = N-OH, для кобальта – реагенты, содержащие тио- и аминогруппы одновременно. Необходимо также, чтобы окрашенные соединения удовлетворяли требованиям устойчивости и постоянства состава.

Для оценки специфических реагентов используют критерии, сформулированные А.К.Бабко. Лучшим реагентом при прочих равных условиях считают такой, который при образовании окрашенного соединения обеспечивает:

- наибольшее смещение максимума поглощения:

$$\Delta\lambda = \lambda_k - \lambda_r,$$

где λ_k и λ_r – длины волн максимального поглощения комплекса и реагента, характеризующие контрастность реакции;

- наибольшие абсолютное и относительное изменения величины молярного коэффициента светопоглощения:

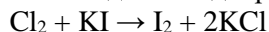
$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_k - \varepsilon_r \text{ и } \Delta = \varepsilon_k / \varepsilon_r$$

В тех случаях, когда молярные коэффициенты светопоглощения комплекса и реагента неизвестны, реагенты выбирают по наибольшей разности между суммарной оптической плотностью раствора $D_{см}$ и оптической плотностью реагента $\Delta D = D_{см} - D_r$;

- наибольшую разность в значениях pH при образовании окрашенных форм комплекса и реагента $\Delta pH = pH_k - pH_r$
- практическим критерием чувствительности реагента служит угол наклона прямой, характеризующей зависимость оптической плотности от концентрации окрашенного вещества. Графическая зависимость определяется при длине волны, где величина D является максимальной. Чем больше угол наклона этой прямой, тем чувствительнее реагент.

2. Принцип метода

Определение хлора основано на окислении иодида калия до свободного иода и колориметрическом определении выделившегося иода по иодокрахмальной реакции



Определению хлора мешают другие окислители, выделяющие иод из иодида калия: озон, двуокись азота, двуокись хлора. Озон и двуокись азота обычно не сопутствуют хлору в газовых выбросах; двуокись хлора определяется совместно как активный хлор по той же методике.

3. Приборы, посуда, реактивы

1. Фотоколориметр ЭК-56М или аналогичный.
2. Реометр стеклянный РКС.
3. Секундомер.
4. Поглотительные приборы Зайцева.
5. Пробирки емкостью 5 мл
6. Колбы мерные емкостью 500 мл, 100 мл.
7. Цилиндр измерительный емкостью 100 мл.
8. Пипетки на 2 мл, 5 мл.
9. Слянки Дрекслера емкостью 200 мл.
10. Ртуть иодная.
11. Иод.
12. Крахмал растворимый для иодометрии, ч.
13. Калий иодистый хч или чда.
14. Вода дистиллированная.

4. Подготовка к испытанию

4.1. Приготовление стандартных растворов

Для приготовления стандартного раствора иода навеску иода 1,2500 г, взятую с точностью до 0,0002 г, переводят в мерную колбу емкостью 500 мл, растворяют в 100 мл 10%-ного раствора иодида калия и доводят объем до метки. Раствор хранят в темном месте. Из полученного раствора разбавлением 2,5%-ным раствором иодида калия готовят рабочий раствор иода, содержащий 17,8 мкг/мл, что соответствует 5 мкг хлора в 1 мл (готовится растворением 3,6 мл стандартного раствора в мерной колбе емкостью 500 мл, используется свежеприготовленным).

Для приготовления раствора крахмала навески 2 г крахмала и 10 мг иодида ртути, взятые с точностью до 0,0002 г, растирают с небольшим количеством воды. Полученную суспензию медленно вливают в 1 л кипящей воды. Кипячение продолжают до получения прозрачного раствора. Раствор хранят в склянке с пришлифованной пробкой.

Поглотительный раствор готовится смешением 100 мл 2,5% раствора иодида калия и 50 мл 0,2% раствора крахмала с последующим кипячением в течение 2-3 мин. По охлаждении разбавляется водой до 500 мл и перемешивается. Раствор может храниться в склянке с пришлифованной пробкой не более 7 сут.

Измерение оптической плотности растворов с помощью фотоэлектроколориметра ФЭК-56М проводят согласно инструкции к прибору.

5. Проведение эксперимента

5.1. Построение градуировочной зависимости

В 4 пробирки емкостью по 5 мл вносят 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; мл рабочего раствора иода, что соответствует 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 мкг хлора, доводят объемы до 2,5 мл 2,5%-ным раствором иодида калия, после чего в каждую пробирку добавляют по 2,5 мл поглотительного раствора, перемешивают и выдерживают 2 мин. Одновременно готовят контрольный раствор, не содержащий иода (в пробирку носят 2,5 мл 2,5%-ного раствора иодида калия и 2,5 мл поглотительного раствора).

Замеряют оптическую плотность стандартных растворов на фотоколориметре в кюветах с толщиной слоя 10 мм при длине волны 582 нм. По полученным данным строят градуировочную зависимость, откладывая по оси абсцисс количество хлора в мкг, а по оси ординат – соответствующие значения оптической плотности.

5.2. Анализ воздуха рабочей зоны

Для отбора пробы собирают установку, состоящую из поглотительного прибора, буферной 200-мл емкости и реометра, соединяя части установки шлангами из поливинилхлорида.

Устанавливают объемный расход газа 0,25 л/мин. В поглотительный прибор вносят пипеткой 4 мл поглотительного раствора и присоединяют к установке. Пропускают через установку 5 л воздуха с расходом 0,25 л/мин в течение 20 мин. Время контролируется по секундомеру. При отборе проб на прямом свете прибор покрывают черной бумагой.

Отобранные пробы транспортируют к месту анализа в поглотительных приборах, соединив их вход и выход шлангом из поливинилхлорида. Пробы должны быть проанализированы в течение суток. В случае непосредственного отбора пробы из газохода отбор производится через врезанный в газоход штуцер, к которому присоединяется шланг от поглотительной установки.

Измеряют оптические плотности полученных растворов по отношению к контрольному.

6. Обработка результатов измерений

Содержание хлора (C мг/м³) в анализируемом газе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{C'}{V_0},$$

где C' – количество хлора, найденное по градуировочной зависимости, мкг;

V_0 – объем газа, отобранного на анализ при температуре t_1 °C, приведенный к нормальным условиям, л.

$$V_0 = \frac{(P \pm \Delta P) \cdot T_0}{T \cdot P_0};$$

$$V_0 = \frac{(P \pm \Delta P) \cdot V \cdot (273 + t)}{760 \cdot (273 + t_1)}$$

где V – объем газа, отобранного на анализ, л;

P – атмосферное давление, мм рт.ст. ($P = 760$ мм рт.ст.);

ΔP – избыточное давление (разрежение) газа перед реометром, мм рт.ст.;

t – температура газа перед реометром, °C ($t = 20$ °C).

Результаты определений вносят в таблицу.

Расчет концентрации провести для объема отобранной пробы воздуха V , равном 5 л.

Результаты занести в таблицу.

7. Отчет о работе

Отчет о работе включает:

- краткое изложение теоретических положений;
- описание условий проведения эксперимента;
- расчеты результатов анализа;
- выводы.

8. Список используемых источников

1. Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. Л.: Гидрометеиздат, 1987, 304 с.

2. Перегуд Е.А., Гернет Е.В. Химический анализ воздуха промышленных предприятий. Л.: Химия, 1973.

Лабораторная работа № 12

Расчетные методы в фотометрии

Задание 1. Определить коэффициент поглощения окрашенного раствора, если известно, что при прохождении через слой l_1 (см) этого раствора первоначальная интенсивность светового потока уменьшилась в “х” раз.

Задание 2. При прохождении через раствор l_2 (см) интенсивность излучения ослабляется на у %. Какова будет интенсивность света при прохождении через этот же раствор толщиной l_3 .

Задание 3. Какая толщина слоя окрашенного раствора требуется для ослабления падающего потока света в z раз? Коэффициент поглощения раствора равен 0,0457/

Задание 4. Рассчитать наименьшую концентрацию вещества, C_{\min} (мкг/мл), которую можно определить фотокolorиметрическим методом, если известно, что молярный коэффициент светопоглощения E_{\max} окрашенного вещества равен “СІ”, а наименьшее значение оптической плотности, измеряемой при толщине слоя 5 см, равно “b”.

Задание 5. Найти оптимальную толщину поглощающего слоя (кювету) для фотометрирования окрашенного раствора соли железа с молярным коэффициентом светопоглощения E_{\max} , равным $4 \cdot 10^3$ при концентрациях:

- 1) X_1 мг железа в 50 мл,
- 2) X_2 мг железа в 50 мл.

Оптимальное значение оптической плотности равно 0,43.

Задание 6. Определить кажущийся молярный коэффициент свето поглощения окрашенного соединения железа (Е), если известно, что оптическая плотность окрашенного раствора при максимальном поглощении монохроматического излучения в кювете с толщиной слоя 5 см равна “у”. Концентрация растворенного железа составляет X_3 мл в 50 мл.

Задание 7. Исследуемый раствор имеет оптическую плотность d_1 при измерении в кювете с толщиной слоя 5 см. Чему равна его концентрация, если стандартный раствор, содержащий C_1 мкг/мл этого же вещества, имеет оптическую плотность d_2 при измерении в кювете с толщиной слоя с d_3 до d_4 .

Задание 8. Рассчитать концентрацию окрашенного вещества, которую нужно создать в растворе сравнения, чтобы оптическая плотность исследуемого раствора, измеренная по отношению к воде, уменьшилась с d_3 до d_4 .

ЗАДАНИЯ 1 – 8

№ Задания	Параметры	N варианта																			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	l ₁ (см)	5	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0	2,0	2,0	1,0	0,5	3,0	3,0	2,0	1,0	0.5	1,0	2,0	3,0	5,0	3.0
	x	10	2	4	6	8	5	4	3	2	0,8	8	7	6	5	1,2	2	2,5	3,5	4,5	2,7
2	l ₂ (см)	0,5	1	2	3	5	4	3	2	1	2	3	4	5	4	3	2	1	0,5	1	2
	l ₃ (см)	5	7	5	4	10	8	6	5	2	4	5	5	10	8	5	4	3	2	3	5
	y (%)	7	9	10	10	18	18	9	10	15	10	8	12	20	15	10	8	5	6	7	8
3	z	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	16	17	18
4	a*10 ⁴	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	b*10 ²	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	2	3	4	5
5	x ₁ (мг)	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2
	x ₂ *10 (мг)	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	2	2
6	Y	0,7	0,6	0,5	0,7	0,8	0,85	0,7	0,9	0,85	0,9	0,75	0,65	0,85	0,8	0,75	0,65	0,80	0,85	0,7	0,75
	x ₃ *10 ²	5 1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	1	2	3

7	D ₁	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,5	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,2	0,6	0,5	0,1	0,2	0,3
	D ₂	0,8	0,6	0,5	0,8	0,8	0,9	1,0	0,9	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,9	0,4	0,9	0,9	0,3	0,5	0,7
	C ₁ ,мкг/мл	3	4	5	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7
8	d ₃	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	4	3	4	5	6	2	3
	d ₄	0,2	0,3	0,6	0,5	0,7	0,8	0,9	0,2	0,4	0,6	0,7	0,9	0,6	0,5	0,2	0,5	0,6	0,7	0,3	0,6

Лабораторная работа № 13

Качественный газохроматографический анализ

Цель работы. Научиться проводить качественный анализ, используя хроматографические данные: время удерживания несорбирующегося компонента, время удерживания некоторых из набора углеводов ($C_1 - C_{12}$) время удерживания **некоторых органических веществ**.

Задачи работы.

1. Освоить основные приемы хроматографического эксперимента.
2. Познакомиться со способом определения «мертвого» времени удерживания несорбирующегося компонента.
3. Познакомиться с методикой измерения времен удерживания для расчета индекса Ковача и относительного времени удерживания.

1. Теоретические сведения.

1. При всем разнообразии вариантов хроматографии практически всегда реализуется общая схема процесса, представленная на рис. 1.



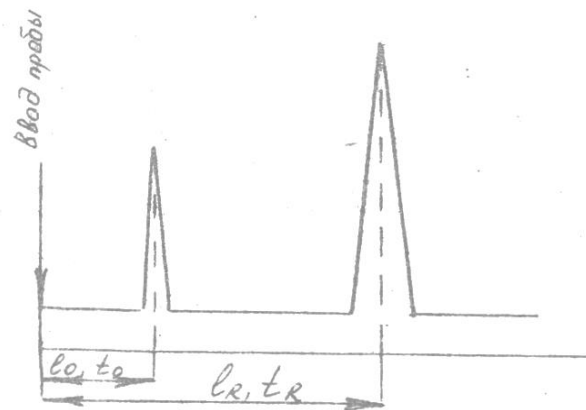
Рис.1. Схема реализации хроматографического процесса с целью анализа смесей

Подвижная фаза (газ-носитель) непрерывно пропускается через слой гранулированного сорбента, помещенного в колонку. В этот поток дозирующим устройством вводится импульсно анализируемая смесь, которая должна быть газообразной, для чего она переводится в парообразное состояние в блоке испарителя.

Перемещаясь потоком подвижной фазы по колонке, анализируемая смесь разделяется на составляющие ее компоненты: компоненты, сорбирующиеся хуже на данном сорбенте, двигаются быстрее и вытесняются из колонки раньше, чем сорбирующиеся лучше. Расположенный после колонки детектор фиксирует наличие в потоке компонентов; его сигнал, обычно пропорциональный концентрации или к Перемещаясь потоком подвижной фазы по колонке, анализируемая смесь разделяется на составляющие ее компоненты: компоненты, сорбирующиеся

хуже на данном сорбенте, двигаются быстрее и вшиваются из колонки раньше, чем сорбирующиеся лучше. Расположенный после колонки детектор фиксирует наличие в потоке компонентов; его сигнал, обычно пропорциональный концентрации или количеству компонента, записывается в виде хроматограммы – графика зависимости концентрации (количества) от времени. Хроматограмма при полном разделении компонентов состоит из системы Кривых, называемых пиками: каждый пик относится к одному или нескольким компонентам и соответствует возрастанию, а затем снижению концентрации в потоке подвижной фазы. Таким образом, если отметить момент ввода пробы, то расстояние от этой точки до максимума каждого

пика характерно для вещества и эти могут быть параметры отдельного вещества опыта (рис. 2):



хроматографического каждого отдельного характеристики l_R , t_R , t_0 использованы как удерживания каждого при данных условиях

Рис. 2 Хроматограмма углеводородов ($C_1 - C_2$)

$$l'_R = l_R - l_0; \quad (1)$$

$$t'_R = t_R - t_0; \quad (2)$$

$$q = \frac{l_R}{t_R}; \quad (3)$$

(q – скорость диаграммной ленты, см/мин)

$$t_{R_{отн.}} = \frac{t'_R}{t'_{R_{станд.}}}; \quad (4)$$

где t'_{R_1} , $t'_{R_{станд.}}$ – исправленное время удерживания определяемого и стандартного вещества. Индекс удерживания I , характеризующий удерживание вещества x в колонке с данной неподвижной фазой (н.ф.) при температуре 90 °С относительно двух Н - алканов с числом атома углерода n и $n+1$, рассчитывается путем линейной интерполяции логарифмов исправленных параметров удерживания (t'_R , t'_R , t'_R).

Чаще расчет индексов удерживания проводят по формуле:

$$I_{t',C}^{н.ф.}(x) = 100 \left[\frac{\lg t'_R(x) - \lg t'_R(n)}{\lg t'_R(n+1) - \lg t'_R(n)} + n \right], \quad (5)$$

при условии $t'_R(n) \leq t'_R(x) \leq t'_R(n+1)$

Индексы удерживания являются весьма информативной и удобной формой представления данных по относительным характеристикам удерживания органических соединений самых различных классов и в настоящее время с успехом используются при решении многих задач идентификации веществ, входящих в технологические, природные смеси, а также в образцы объектов окружающей среды.

2. Расчет времени выхода несорбируемого газа по параметрам удерживания трех гомологов (рис.3).

При хроматографировании соединений, принадлежащих к какому-либо гомологическому ряду, имеет место линейная зависимость между $\lg t'_R$ и числом n атомов углерода в молекуле:

$$\lg t'_R = a + bn, \quad (6)$$

где a и b – константы.

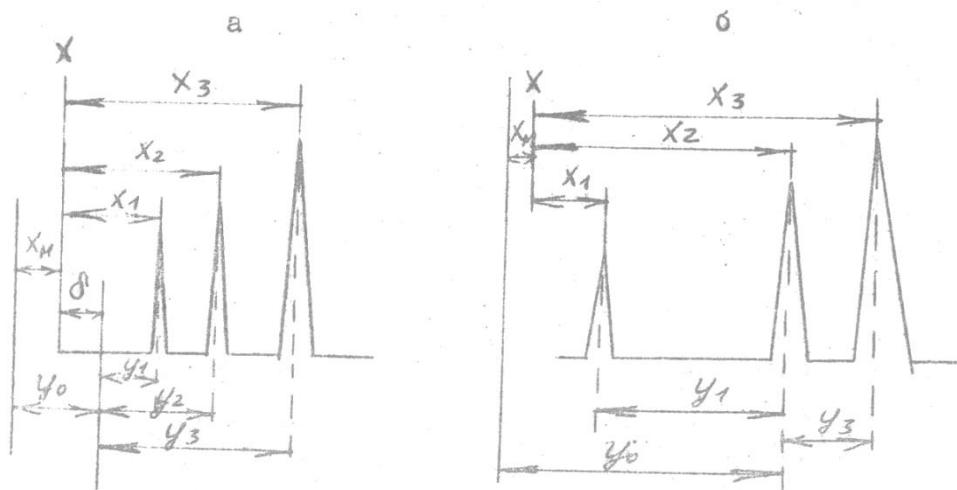


Рис.3. Гипотетические хроматограммы трех последовательно элюируемых ближайших гомологов

Обозначим на гипотетической хроматограмме трех последовательно выходящих из колонки ближайших гомологов исправленные расстояния до вершин пиков через x_1 , x_2 и x_3 соответственно (рис. 2, а). Если расстояния до вершин пиков гомологов измерять не от вершины пика иеорбируемого газа x , а от произвольно выбранной точки y , то расстояния y_1 , y_2 и y_3 будут отличаться от x_1 , x_2 и x_3 на величину δ :

$$x_i = y_i + \delta, \quad (7)$$

Так как значение логарифма x_i пропорционально n , что можно представить в виде

$$\lg(y_i + \delta) \approx n,$$

то при условии

$$n_2 - n_1 = n_3 - n_2,$$

т.е. для трех ближайших гомологов можно записать:

$$\frac{y_2 + \delta}{y_1 + \delta} = \frac{y_3 + \delta}{y_2 + \delta}, \quad (8)$$

откуда:

$$\delta = \frac{y_2^2 - y_3 y_1}{y_3 + y_1 - 2y_2}. \quad (9)$$

Зная δ , нетрудно найти x_m (расстояние на хроматограмме от стартовой отметки до вершины пика несорбируемого газа).

Если δ положительна, $x_m = y_0 - \delta$, если δ отрицательна, $x_m = y_0 + |\delta|$.

Для упрощения расчетов за y_0 принимают расстояние от стартовой отметки до вершины пика среднего гомолога (рис. 2, б). В этот случае $y_2 = 0$, а y_1 становится отрицательной величиной, и тогда:

$$\delta = \frac{y_3 y_1}{y_3 - y_1}, \quad (10)$$

Окончательно:

$$x_m = y_0 - \frac{y_3 y_1}{y_3 - y_1}, \quad (11)$$

Величины y_0 , y_1 и y_3 измеряются на хроматограммах опорных смесей линейкой с точностью не менее 0,5 мм либо (что предпочтительнее) находят из данных измерения параметров удерживания о помощью секундомера.

Результаты измерений и расчетов заносят в табл. 1.

Таблица 1

№ хроматограммы	y_0	y_1	y_3	$\delta = \frac{y_3 y_1}{y_3 - y_1}$	x_m текущее	\bar{x}_m среднее
1						
2						
3						

2. Аппаратура, условия и объекты хроматографирования

1. Хроматограф с ионизационно-пламенным детектором. Шкала электрометра переменная, диапазон от 10^{-9} до $5 \cdot 10^{-11}$ А. Расход водорода и воздуха около 20 и 350 мл/мин соответственно.

2. Колонки стальные набивные, длиной 1,5 – 2 м, диаметром 2 мм, заполненные хроматоном N-ДМС с 15 % апиезон z.

3. Температура термостата колонок 90° , испарителя 150° .

4. Газ-носитель азот, расход 20-25 мл/мин.

5. Скорость движения диаграммной ленты – 600 мм/ч.

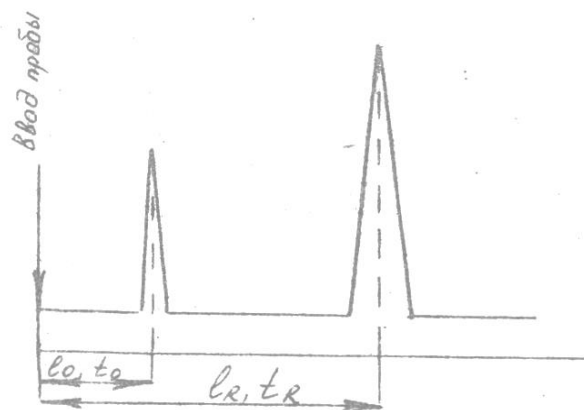
6. Объекты хроматографирования: метан, н-гексан, н-гептан, н-октан, н-нопан, н-декан; ацетон, толуол, ксилолы, изопропанол, н-пропанол, этанол, а также смесь I (набор углеводородов $C_6 - C_8$); смесь 2 (углеводороды $C_6 - C_{10}$).

7. Дозирование осуществляется микрошприцем МШ-1, доза 0,1-0,3 мкл или в виде паровоздушных смесей медицинским шприцам в объеме 0,5- 1,0 мл.

8. Секундомер.

Перемещаясь потоком подвижной фазы по колонке, анализируемая смесь разделяется на составляющие ее компоненты: компоненты, сорбирующиеся хуже на данном сорбенте, двигаются быстрее и вытекают из колонки раньше, чем сорбирующиеся лучше. Расположенный после колонки детектор фиксирует наличие в потоке компонентов; его сигнал, обычно пропорциональный концентрации или количеству компонента, записывается в виде хроматограммы – графика зависимости концентрации (количества) от времени. Хроматограмма при полном разделении компонентов состоит из системы Кривых, называемых пиками: каждый пик относится к одному или нескольким компонентам и соответствует возрастанию, а затем снижению концентрации в потоке подвижной фазы. Таким образом, если отметить момент ввода пробы, то расстояние от этой точки до максимума каждого хроматографического пика характерно для каждого отдельного вещества и эти характеристики l_R , t_R , t_o могут быть использованы как параметры удерживания каждого отдельного вещества при данных условиях опыта (рис. 2):

Рис. 2
углеводородов (C₁ –



Хроматограмма
C₂)

$$l'_R = l_R - l_0; \quad (1)$$

$$t'_R = t_R - t_0; \quad (2)$$

$$q = \frac{l_R}{t_R}; \quad (3)$$

(q – скорость диаграммной ленты, см/мин)

$$t_{R_{отн.}} = \frac{t'_R}{t'_{R_{станд.}}}; \quad (4)$$

где t'_{R_1} , $t'_{R_{станд.}}$ – исправленное время удерживания определяемого и стандартного вещества. Индекс удерживания I , характеризующий удерживание вещества x в колонке с данной неподвижной фазой (н.ф.) при температуре 90 °С относительно двух Н - алканов с числом атома углерода n и $n+1$, рассчитывается путем линейной интерполяции логарифмов исправленных параметров удерживания (v'_R , t'_R , l'_R).

Чаще расчет индексов удерживания проводят по формуле:

$$I_{t^{\circ},C}^{н.ф.}(x) = 100 \left[\frac{\lg t'_R(x) - \lg t'_R(n)}{\lg t'_R(n+1) - \lg t'_R(n)} + n \right], \quad (5)$$

при условии $t'_R(n) \leq t'_R(x) \leq t'_R(n+1)$

Индексы удерживания являются весьма информативной и удобной формой представления данных по относительным характеристикам удерживания органических соединений самых различных классов и в настоящее время с успехом используются при решении многих задач идентификации

веществ, входящих в технологические, природные смеси, а также в образцы объектов окружающей среды.

2. Расчет времени выхода несорбируемого газа по параметрам удерживания трех гомологов (рис.3).

При хроматографировании соединений, принадлежащих к какому-либо гомологическому ряду, имеет место линейная зависимость между $\lg t'_R$ и числом n атомов углерода в молекуле:

$$\lg t'_R = a + bn, \quad (6)$$

где a и b – константы.

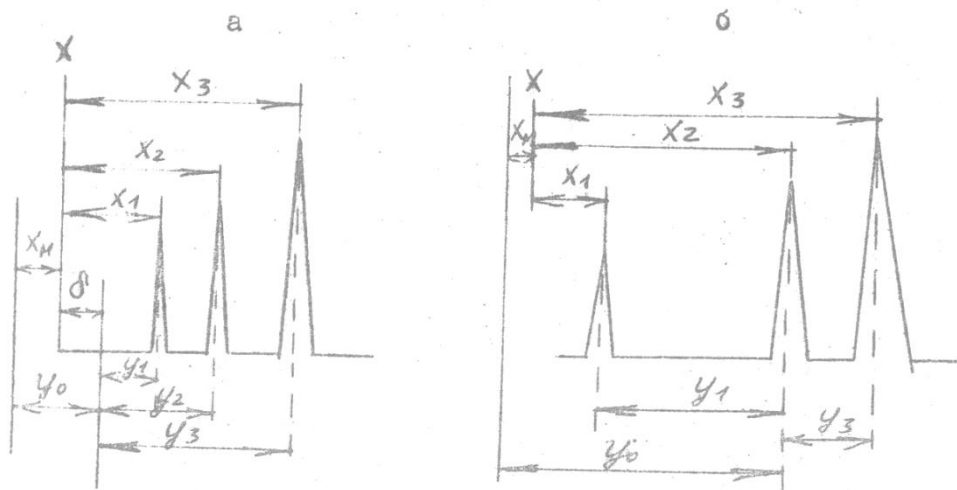


Рис.3. Гипотетические хроматограммы трех последовательно элюируемых ближайших гомологов

Обозначим на гипотетической хроматограмме трех последовательно выходящих из колонки ближайших гомологов исправленные расстояния до вершин пиков через X_1 , X_2 и X_3 соответственно (рис. 2, а). Если расстояния до вершин пиков гомологов измерять не от вершины

пика несорбируемого газа x , а от произвольно выбранной точки y , то расстояния y_1 , y_2 и y_3 будут отличаться от x_1 , x_2 и x_3 на величину δ :

$$x_i = y_i + \delta, \quad (7)$$

Так как значение логарифма x_i пропорционально n , что можно представить в виде

$$\lg(y_i + \delta) \approx n,$$

то при условии

$$n_2 - n_1 = n_3 - n_2,$$

т.е. для трех ближайших гомологов можно записать:

$$\frac{y_2 + \delta}{y_1 + \delta} = \frac{y_3 + \delta}{y_2 + \delta}, \quad (8)$$

откуда:

$$\delta = \frac{y_2^2 - y_3 y_1}{y_3 + y_1 - 2y_2}. \quad (9)$$

Зная δ , нетрудно найти x_m (расстояние на хроматограмме от стартовой отметки до вершины пика несорбируемого газа).

Если δ положительна, $x_m = y_0 - \delta$, если δ отрицательна, $x_m = y_0 + |\delta|$.

Для упрощения расчетов за y_0 принимают расстояние от стартовой отметки до вершины пика среднего гомолога (рис. 2, б). В этот случае $y_2 = 0$, а y_1 становится отрицательной величиной, и тогда:

$$\delta = \frac{y_3 y_1}{y_3 - y_1}, \quad (10)$$

Окончательно:

$$x_m = y_0 - \frac{y_3 y_1}{y_3 - y_1}, \quad (11)$$

Величины y_0 , y_1 и y_3 измеряются на хроматограммах опорных смесей линейкой с точностью не менее 0,5 мм либо (что предпочтительнее) находят из данных измерения параметров удерживания с помощью секундомера.

Результаты измерений и расчетов заносят в табл. 1.

Таблица 1

№ хроматограммы	y_0	y_1	y_3	$\delta = \frac{y_3 y_1}{y_3 - y_1}$	x_m текущее	\bar{x}_m среднее
1						
2						
3						

2. Аппаратура, условия и объекты хроматографирования

1. Хроматограф с ионизационно-пламенным детектором. Шкала электрометра переменная, диапазон от 10^{-9} до $5 \cdot 10^{-11}$ А. Расход водорода и воздуха около 20 и 350 мл/мин соответственно.

2. Колонки стальные набивные, длиной 1,5 – 2 м, диаметром 2 мм, заполненные хроматоном N-ДМС с 15 % апиезон z.

3. Температура термостата колонок 90° , испарителя 150° .

4. Газ-носитель азот, расход 20-25 мл/мин.

5. Скорость движения диаграммной ленты – 600 мм/ч.

6. Объекты хроматографирования: метан, н-гексан, н-гептан, н-октан, н-нопан, н-декан; ацетон, толуол, ксилолы, изопропанол, н-пропанол, этанол, а также смесь I (набор углеводородов $C_6 - C_8$); смесь 2 (углеводороды $C_6 - C_{10}$).

7. Дозирование осуществляется микрошприцем МШ-1, доза 0,1-0,3 мкл или в виде паровоздушных смесей медицинским шприцам в объеме 0,5- 1,0 мл.

8. Секундомер.