

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Инженерно-физический факультет

Т.А. Родина

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Учебное пособие



Благовещенск

2023

ББК 24.4 я 73
Р 60

*Печатается по решению
редакционно-издательского совета
инженерно-физического факультета
Амурского государственного
университета*

Родина Т.А.

***Количественные методы анализа объектов окружающей среды : учеб.
пособие / Т. А. Родина; Амур. гос. ун-т. - Благовещенск: АмГУ, 2023. – 87 с.***

Пособие предназначено для студентов 3 курса, обучающихся по направлению подготовки 20.03.01 «Техносферная безопасность» и является частью методического обеспечения дисциплины «Физико-химические процессы в техносфере и методы анализа».

Учебное пособие включает 12 лабораторных работ, выполнение которых позволит обучающимся сформировать профессиональные компетенции в области контроля состояния окружающей среды. Пособие составлено в соответствии с требованиями ФГОС ВО, основной образовательной программой высшего образования по направлению подготовки «Техносферная безопасность» и рабочей программой дисциплины.

В авторской редакции

Рецензенты: В.А. Кашина, к.г.-м.н., начальник партии инженерно-экологических изысканий «АмурГИСИЗ»
В.И. Митрофанова, к.х.н., доцент кафедры химии и химической технологии АмГУ

© Амурский государственный университет, 2023
© Т.А. Родина, автор, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	5
Введение.....	7
Основные понятия химического анализа.....	9
Приготовление растворов.....	17
Лабораторная работа 1. Приготовление растворов заданных концентраций...	20
Титриметрический анализ.....	22
Лабораторная работа 2. Определение содержания карбоната натрия в растворе методом кислотно-основного титрования.....	24
Лабораторная работа 3. Определение щелочности и кислотности воды....	28
Лабораторная работа 4. Определение буферных свойств почвы.....	31
Лабораторная работа 5. Определение общей жесткости воды методом комплексометрического титрования.....	35
Лабораторная работа 6. Определение водно-растворимых органических веществ (окисляемости) в почвенной вытяжке методом окислительно- восстановительного титрования.....	41
Лабораторная работа 7. Определение растворенного кислорода в воде....	43
Хроматографический анализ.....	45
Лабораторная работа 8. Определение меди в растворе сульфата меди методом колоночной ионообменной хроматографии.....	47
Фотометрический анализ.....	48
Лабораторная работа 9. Определение массовой концентрации железа с сульфосалициловой кислотой фотометрическим методом.....	51
Лабораторная работа 10. Фотометрический метод определения суммарного содержания аммиака и ионов аммония с реактивом Несслера.....	54
Кондуктометрический анализ.....	57
Лабораторная работа 11. Кондуктометрическое определение содержания водорастворимых солей в почве.....	58
Потенциометрический анализ.....	61

Лабораторная работа 12. Определение свободной и общей щелочности, массовых концентраций карбонат- и гидрокарбонат-ионов в воде потенциометрическим методом	62
Контрольные вопросы.....	66
Правила техники безопасности и охраны труда.....	69
Инструкции по работе с оборудованием.....	76
Приготовление некоторых реактивов.....	81
Список литературы.....	86

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое учебное пособие является естественным продолжением и расширением курса общей химии и предназначено для студентов направления подготовки «Техносферная безопасность» по профилю «Безопасность жизнедеятельности в техносфере». Освоение основ химического анализа объектов и процессов окружающей среды опирается на знания, полученные при изучении курсов общей химии, физики и математики и служит базой для изучения специальных дисциплин: «Источники загрязнения среды обитания», «Мониторинг среды обитания», «Средства защиты среды обитания».

Пособие состоит из нескольких глав. В первой главе рассматриваются основные понятия химического анализа, классификация методов анализа, расчеты и источники погрешностей в количественном анализе. Остальные главы охватывают материал по основным химическим и физико-химическим методам анализа. Каждая глава состоит из теоретической и экспериментальной части и включает теоретические обоснования законов, закономерностей и положений, лежащих в основе того или иного метода анализа, а также описание лабораторных работ. Перечень тем лабораторных работ обусловлен требованиями подготовки бакалавров, а также наличием приборного обеспечения, оборудования и реактивов, необходимых для их проведения. Выбор проводимых лабораторных работ остается за преподавателем. Пособие снабжено рисунками, таблицами, схемами. Методики приготовления реактивов для лабораторных работ, необходимые справочные материалы, а также вопросы контроля по каждой теме курса вынесены в приложение.

Описание некоторой аппаратуры, приборов, практических приемов и методов, материал для более глубокого знакомства с теоретическими вопросами по той или иной теме можно найти в рекомендованной литературе, список которой включает учебники и учебные пособия, практикумы, справочники.

Ознакомление с теоретическим материалом и выполнение лабораторных работ будут способствовать формированию у студентов целостного

представления о процессах и явлениях физико-химического взаимодействия загрязнителей с компонентами окружающей среды, необходимого при решении физико-химических проблем обеспечения безопасности жизнедеятельности, развитию химической грамотности, расширению кругозора будущих бакалавров и более глубокому пониманию возможностей использования физико-химических методов анализа для оценки степени загрязненности и контроля за состоянием окружающей среды.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с возрастающими негативными последствиями антропогенной деятельности на биосферу возникает потребность в специалистах, владеющих навыками прогнозов возможных путей миграции и трансформации химических соединений в объектах окружающей среды и оценки их воздействия на живые организмы. Для решения вопросов санитарно-химического контроля воздушной среды, водоемов и почв необходимо осуществление мониторинга, т.е. наблюдения и анализа состояния природной среды. Получаемые данные позволяют прогнозировать экологическую обстановку на длительное время вперед и принимать меры для устранения неблагоприятных явлений и воздействий.

В настоящее время особенно остро стоит вопрос экологической безопасности, так как загрязнения атмосферы, воды и почвы приняли угрожающий характер. Основой экологического мониторинга является совокупность различных химических наук, каждая из которых нуждается в результатах химического анализа, поскольку химическое загрязнение – основной фактор неблагоприятного антропогенного воздействия на природу. Во многих городах уровень загрязнения природной среды превышает предельно допустимые нормы. Продукты сжигания топлива, промышленные отходы оказывают негативное воздействие на окружающую среду, живые организмы и человека. Решение экологической проблемы, охрана окружающей среды невозможны без деятельности аналитиков. Целью химического анализа становится определение концентрации загрязняющих веществ в различных природных объектах. Ими являются природные и сточные воды различного состава, донные отложения, атмосферные осадки, воздух, почвы, биологические объекты и т.д. Система контроля дает возможность вовремя обнаружить вредные примеси и локализовать источник загрязнения. Вот почему роль аналитической химии в охране окружающей среды приобретает все большее значение.

Велика роль химического анализа в исследовании атмосферы,

космических объектов, в поиске полезных ископаемых, создании полупроводниковой и лазерной техники. Современные методы анализа широко применяются в физиологии, микробиологии, медицине, агрохимии, сельском хозяйстве (анализ почв, удобрений, кормов, продуктов питания). Без химического анализа нельзя себе представить многие производства – металлургию, нефтехимию, предприятия основной химии (получение кислот, щелочей, удобрений и др.), производство органических продуктов и красителей, полимеров, искусственного и синтетического волокна, строительных материалов, взрывчатых веществ, ПАВ, переработку жиров, производство лекарственных препаратов, бытовой химии, парфюмерии и т.д.

Химический анализ – установление качественного и количественного состава вещества – осуществляется с помощью химических, физических и физико-химических методов. Химические методы основаны на химических реакциях. При анализе физическими методами изучают физические свойства веществ с использованием приборов. С помощью физико-химических методов изучают физические явления, протекающие при химических реакциях.

Современные методы анализа невозможны и без использования аналитического оборудования. Все большее значение приобретает применение компьютеров и математических методов в химическом анализе.

Тщательный и постоянный контроль производства и объектов окружающей среды основан на достижениях аналитической химии. В условиях производства с помощью химических и инструментальных методов проводят определение качества сырья, контроль процесса производства, определение качества выпускаемой продукции, анализ отходов производства с целью их утилизации, контроль состояния окружающей среды, санитарно-гигиенический контроль на производстве.

Именно химический контроль во многих случаях обеспечивает предотвращение аварий, наибольшую рентабельность производства, высокое качество выпускаемой продукции.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Любое вещество состоит из одного или нескольких химических элементов. Установление качественного и количественного состава вещества является задачей химического анализа, который, в зависимости от поставленных целей и используемых методов, делится на качественный и количественный анализ.

Анализ веществ проводят с помощью химических, физических и физико-химических методов. При обнаружении какого-либо компонента фиксируют появление аналитического сигнала – образование осадка, изменение окраски, появление линии в спектре и т.д. В химических методах обнаружения аналитический сигнал наблюдают, главным образом, визуально. Используемые химические реакции, сопровождающиеся внешним эффектом, называют аналитическими реакциями. Химические реакции проводятся двумя способами: «мокрым путем» – в растворе, и «сухим путем» – с твердыми веществами без использования растворителей. При анализе физическими методами свойства вещества изучают с помощью приборов. К физическим методам относят спектральный, люминесцентный, рентгеноструктурный анализ. С помощью физико-химических методов изучают явления, происходящие при химических реакциях. В настоящее время в химическом анализе все большее значение приобретают методы компьютерного и математического моделирования.

Для анализа используется часть исследуемого материала, химический состав которого аналогичен составу всего вещества, называемую пробой. По размеру пробы, используемой для анализа, различают макро-, полумикро-, микро-, субмикро- и ультрамикроанализ (таблица 1).

Таблица 1 – Масштабы аналитического эксперимента

Вид анализа	Масса пробы, г	Объем раствора, мл
Макроанализ	$> 0,1$	$10 - 10^3$
Полумикроанализ	$0,01 - 0,1$	$10^{-1} - 10$
Микроанализ	$< 0,01$	$10^{-2} - 1$
Субмикроанализ	$10^{-4} - 10^{-3}$	$< 10^{-2}$
Ультрамикроанализ	$< 10^{-4}$	$< 10^{-3}$

Аналитическая проба – это отобранная для анализа часть объекта исследования. Она должна быть представительной, т. е. достаточно точно отражать хим. состав объекта. Задача обеспечения представительности не возникает лишь в том случае, если объект вполне однороден по хим. составу. Этому условию практически могут удовлетворять лишь хорошо перемешанные газы или жидкости. Обычно объекты весьма разнообразны и сильно различаются по своей однородности. Это горные породы, рудные и нерудные полезные ископаемые, продукты и отходы металлургического и химического производств, почвы, природные воды, технологические растворы, воздух и другие газы, продукты питания, лекарственные препараты и др.

Для получения аналитической пробы осуществляют комплекс операций, предусмотренных методиками анализа. Пробоотбор – начальная, наиболее трудоемкая, сложная и ответственная стадия, включающая отбор точечных (разовых, частичных, частных, единичных, первичных) проб из партии материала и их смешивание для получения объединенной (генеральной, начальной, общей, суммарной) пробы. С пробоотбором могут быть связаны наиболее серьезные погрешности опробования. Пробоподготовка – заключительная часть опробования, в ходе которой объединенную пробу дробят до определенного максимального размера кусков (зерен), перемешивают для повышения однородности и подвергают сокращению (делению), отбрасывая определенную часть материала. За один или несколько циклов дробления, перемешивания и сокращения получают лабораторную пробу, предназначенную для проведения всех видов лабораторных испытаний, и контрольную пробу, которую хранят на случай проведения повторных или контрольных испытаний. Сокращением лабораторной пробы получают собственно пробу для анализа, достаточную для выполнения определений всех контролируемых компонентов. Незначительная неточность, допущенная при отборе и подготовке пробы, может существенно исказить представления о химическом составе материала.

Способы отбора пробы и ее величина определяются как физическими, так

и химическими свойствами анализируемого объекта. Соответственно при отборе проб надо учитывать: агрегатное состояние анализируемого объекта, неоднородность и размер частиц, с которых начинается неоднородность и требуемую точность оценки содержания компонента во всей массе анализируемого объекта.

Отбор пробы твердых веществ. При ручном пробоотборе используют совковые лопаты (для сыпучих веществ), трубчатые щупы (для мелкозернистых материалов). Все чаще используют полностью автоматизированные пробоотборные установки.

При пробоподготовке важно равномерно, без потерь и загрязнений измельчить, а затем сократить материал. Измельчение небольших количеств материала ведут в ступках. Большие количества хрупких материалов измельчают в дробилках, барабанных или мельницах. Сокращение измельченного материала осуществляют вручную, механическими или автоматическими прободелителями. При ручном сокращении материал насыпают в виде конуса на плоскую чистую поверхность, бросая каждую новую порцию на вершину конуса так, чтобы материал равномерно рассыпался по всей его поверхности. Надавливая плоской поверхностью на вершину конуса, получают плоскую лепешку. Эту лепешку делят прямыми линиями на четыре прямоугольных сектора, вершины которых соответствуют вершине первоначального конуса, и объединяют материал двух противоположных секторов.

Отбор проб жидкостей. Пробы жидкостей отбирают пипеткой (стеклянной или автоматической) или специальными пробоотборными цилиндрами с герметически закрывающимися крышками. Эти цилиндры опускают на тросе на нужную глубину и автоматически закрывают обе их крышки. Если жидкость неоднородна (имеется осадок или муть), пробы отбирают на разных уровнях жидкости. Если необходимо отобранные пробы фильтруют перед проведением анализа. Если проба берется из трубопроводов, то загнутые концы пробоотборочных трубок должны быть направлены

навстречу потоку жидкости. Отбор анализируемой пробы должен быть не менее 5 мл. Существуют также правила, регламентирующие место и время отбора природных вод в реках, озерах и других водоемах.

Отбор проб газов. Пробы газов отбирают в стеклянные емкости с оттянутыми входной и выходной трубками. Эти емкости предварительно в течение определенного времени продувают изучаемым газом (чтобы очистить их от воздуха), а затем на газовой горелке запаивают трубки с обоих концов. Также пробу газа отбирают, измеряя его объем вакуумной мерной колбой или бюреткой с запорной жидкостью. При отборе газов из систем, находящихся под большим давлением, в месте отбора проб ставят редукционный вентиль, снижающий давление, и через него производят отбор проб газов.

Анализ пробы – это комплекс операций с пробой и продуктами ее превращений, заканчивающийся получением n результатов C_1, C_2, \dots, C_n параллельных определений компонента (обычно $n = 3$) и их усреднением для получения результата анализа $C_{ан}$.

При подготовке пробы к анализу обычно, в зависимости от цели анализа, природы объекта и выбранного метода могут быть использованы различные комбинации следующих основных стадий: 1 – высушивание; 2 – разложение (чаще с переводением пробы в раствор); 3 – устранение влияния мешающих компонентов.

В целом при проведении того или иного анализа следует руководствоваться ГОСТами и другими нормативными документами, которые строго регламентируют как особенности методики отбора проб, так и методики проведения анализа.

Важными характеристиками реакций и методов анализа являются предел обнаружения, чувствительность и избирательность.

Предел обнаружения – минимальная концентрация или минимальное количество вещества, которое можно обнаружить данным методом с допустимой погрешностью. На практике пользуются пределом обнаружения при доверительной вероятности $P = 0,95$. Это наименьшее содержание

обнаруживаемого вещества, при котором сигнал еще настолько интенсивен, что его можно считать надежным. Предел обнаружения зависит от условий протекания процесса: рН среды, концентрации реагентов, температуры, времени наблюдения и др.

Чувствительность – изменение сигнала при изменении концентрации или количества вещества.

Избирательность – способность обнаружить в данных условиях только одно вещество или небольшое количество веществ. По избирательности реагенты разделить на три группы:

- Специфические – реагенты, взаимодействующие с одним веществом, например, крахмал для обнаружения йода.
- Избирательные – реагенты, взаимодействующие с небольшим числом ионов, например, H_2O_2 в кислой среде для обнаружения Ti(IV) , V(V) , Mo(VI) .
- Групповые – реагенты, служащие для отделения одной группы ионов от другой, например, H_2SO_4 для обнаружения Ca , Sr , Ba .

Анализ сложных смесей осуществляется систематическим или дробным методом. При систематическом ходе анализа соблюдают определенную последовательность выполнения аналитических операций. Каждый ион обнаруживают после того, как удалены другие ионы, мешающие определению. Недостатком систематических методов является их громоздкость и длительность выполнения анализа. В дробном методе используют специфические реактивы, которые позволяют обнаружить любой ион в присутствии других ионов.

Независимо от используемых методов к анализу предъявляют следующие требования:

1. Правильность результатов анализа – получение результатов, близких к достоверным.
2. Воспроизводимость анализа – получение одинаковых или близких результатов при повторных определениях.
3. Экспрессность – быстрота выполнения анализа.

4. Реактив не должен вступать во взаимодействие с другими присутствующими в смеси веществами. Посторонние вещества не должны искажать результатов анализа.

5. Чувствительность – реактивы должны обнаруживать малые количества определяемой составной части.

Вещества, используемые для проведения аналитических реакций, называют аналитическим реагентами. Используемые реактивы должны правильно приготавливаться и храниться. По степени чистоты выделяют следующие категории реактивов: особой чистоты (осч); химически чистые (хч); чистые для анализа (чда); чистые (ч); технические (техн.). Чистота реактивов определяется ГОСТами и техническими условиями.

Из большого числа реакций для аналитических целей служат только некоторые, удовлетворяющие следующим требованиям:

- Наличие легко наблюдаемого внешнего эффекта.
- Реакция должна протекать достаточно быстро.
- Реакция должна быть практически необратимой.
- Реакции должны обладать высокой чувствительностью.
- Реакции должны обладать высокой избирательностью.

Вычисления являются заключительной стадией каждого анализа. Любые данные, получаемые с помощью измерений всегда приближенны, поэтому запись результатов измерений и вычислений необходимо производить с определенной точностью, при которой последняя цифра результата недостоверна. Например, термометром, имеющим на шкале деления сотые доли градуса, можно точно определить температуру в сотых и приблизительно – в тысячных долях градуса. Правильной является запись, при которой последняя цифра приближительна, а предпоследняя – точна. В приведенном примере правильной будет запись: 38,623 °С. Нельзя записать 38,62 °С, так как при такой записи последней достоверной цифрой окажется 2, а не 6, то есть точность результата будет снижена. Если при измерении последняя цифра оказалась нулем, то ее нельзя отбрасывать. Если ртутный столбик остановился

точно на делении $38,62\text{ }^{\circ}\text{C}$, то при записи следует добавить нуль: $38,620\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это покажет, что измерения велись с точностью до третьего знака после запятой, а не до второго.

При выполнении арифметических действий конечный результат сложения и вычитания не должен иметь больше знаков после запятой, чем у наименее точного слагаемого. Например, для суммы $1,222 + 1,88 + 2,4 + 3,9296 = 9,1616$ правильной является запись $9,2$, так как у третьего слагаемого после запятой только один знак. В промежуточных вычислениях после запятой должен быть на один знак больше. При умножении и делении конечный результат не должен содержать больше значащих цифр, чем у числа с их наименьшим количеством. Например, для произведения $2,222 \cdot 0,11 \cdot 5,02 = 1,2269$ правильная запись $1,2$, так как у числа $0,11$ всего две значащих цифры. В промежуточных вычислениях результатов значащих цифр должно быть больше. Значащими являются все цифры, кроме нуля. Нуль тоже является значащей цифрой, если он стоит между другими цифрами, а также в конце числа, когда он не заменяет неизвестные или отброшенные цифры. Например, в навеске вещества, сделанной на аналитических весах, массой $1,24200\text{ г}$ шесть значащих цифр, поскольку два последних нуля прочитаны со шкалы весов и указывают на отсутствие десяти- и сотысячных долей грамма. В случае приписки еще одного нуля он уже не был бы значащей цифрой, так как заменял бы собой неизвестную цифру. При возведении в степень и извлечении корня в результате следует оставлять столько значащих цифр, сколько их содержится в исходном числе.

Полученный в ходе анализа результат, как правило, не совпадает с действительным содержанием определяемого вещества. Это связано с тем, что измерения имеют ту или иную погрешность. Часть допущенных погрешностей может быть учтена внесением поправок. Если погрешность не учитывается, получается искаженный результат – ошибка. Все ошибки делят на три вида: грубые ошибки или промахи, систематические ошибки и случайные ошибки.

Промахи – это грубые ошибки, вызванные нарушением условий эксперимента или небрежностью в работе. Грубые ошибки можно обнаружить

по резкому отклонению полученных результатов от ожидаемых или от повторно выполненных анализов. Грубые ошибки можно выявить и исключить.

Систематические ошибки одинаковы по знаку и обусловлены постоянно действующими факторами, которые можно учесть или исключить. Наличие систематической ошибки нетрудно проверить, пользуясь стандартными или эталонными образцами. Этот прием позволяет находить поправки, с помощью которых можно получить правильные результаты.

Случайные ошибки – это непредсказуемые по величине и знаку отклонения результатов измерений от среднего результата. В их появлении нет никакой закономерности. Случайные ошибки нельзя устранить введением поправок. Их можно уменьшить более тщательной работой, увеличением числа параллельных определений. Обработка результатов анализа методами математической статистики позволяет уменьшить влияние случайных ошибок на окончательный результат.

Ошибка может быть выражена абсолютным и относительным значением.

Абсолютная ошибка (Δx) представляет собой разность между истинным или наиболее достоверным значением определяемой величины и полученным результатом: $\Delta x = x_{\text{ист.}} - x_{\text{найд.}}$

Относительная ошибка ($\Delta x_{\text{отн.}}$) представляет собой отношение абсолютной ошибки к истинному или среднему значению. Чаще всего ее выражают в процентах: $\Delta x_{\text{отн.}} = \Delta x \cdot 100 / x_{\text{ист.}}$

Относительная ошибка дает более наглядное представление о точности измерений, чем абсолютная. Например, при одинаковой абсолютной ошибке в 0,01 см точность измерения отрезка в 100 см выше, чем отрезка в 10 см, так как относительные ошибки составляют соответственно 0,01 % и 0,1 %.

Определение погрешностей основано на использовании аппарата теории вероятности и математической статистики.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

подавляющее большинство реакций, используемых в анализе, осуществляются в растворах. Поэтому правильность и достоверность результатов анализа зависит от правильности приготовления растворов.

Для количественного выражения состава раствора применяют следующие виды концентраций: массовая доля вещества в растворе или процентная концентрация ω (%); молярная концентрация C_M (моль/л); эквивалентная или нормальная концентрация C_N (моль/л). Состав раствора можно также выразить через его плотность ρ (г/мл).

1. Массовая доля вещества в растворе ω (%) показывает, сколько процентов масса растворенного вещества составляет от массы раствора:

$$\omega(\%) = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{раствора})} \cdot 100 \%$$

Для приготовления определенной массы раствора с заданной массовой долей рассчитывают массу растворяемого вещества и воды. Затем берут навеску растворяемого вещества на теххимических весах, отмеряют мерным цилиндром воду, помещают их в стакан и перемешивают стеклянной палочкой до получения однородного раствора.

2. Молярная концентрация C_M (моль/л) показывает количество молей растворенного вещества в 1 литре раствора.

$$C_M = \frac{n}{V(\text{раствора})} = \frac{m}{M \cdot V}, \text{ где}$$

m – масса растворенного вещества, г;

M – его молярная масса, г/моль;

V – объем раствора, л.

Для приготовления определенного объема раствора заданной молярной концентрации рассчитывают только массу растворяемого вещества и взвешивают ее на аналитических весах. Навеску помещают в мерную колбу соответствующего объема, вливают в нее небольшой объем воды, в которой растворяют навеску. Затем в колбу доливают воду до метки, закрывают пробкой и перемешивают.

3. Эквивалентная или нормальная концентрация C_H (моль/л) показывает число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 литре раствора.

$$C_H = \frac{n_э}{V(\text{раствора})} = \frac{m}{M_э \cdot V} = \frac{m}{M \cdot f_э \cdot V}, \text{ где}$$

m – масса растворенного вещества, г;

$M_э$ – молярная масса эквивалента (эквивалентная масса), г/моль;

M – его молярная масса, г/моль;

$f_э$ – фактор эквивалентности вещества;

V – объем раствора, л.

Готовят растворы заданной нормальной концентрации аналогично молярным, но при определении массы растворенного вещества для расчета используют не молярную массу вещества, а молярную массу его эквивалента.

4. Титр (от фр. *titre* – титул, качество, заглавие; от лат. *titulus* – надпись) раствора – показывает число граммов растворенного вещества в 1 мл или 1 см³ (г/мл; г/см³).

$$T = \frac{m}{V}, \text{ где}$$

m – масса растворенного вещества, г;

V – объем раствора, мл.

Зная нормальность раствора и молярную массу эквивалента (эквивалентную массу) растворенного вещества, титр легко найти по формуле:

$$T = \frac{C_H \cdot M_э}{1000}$$

5. Выражение состава раствора через его плотность ρ основано на том, что с изменением содержания растворенного вещества в данной массе или объеме раствора плотность также изменяется.

Для быстрого, но приближенного определения плотности жидкости служит *ареометр*. Он представляет собой поплавков с дробью или ртутью и узким отростком – трубкой, в которой находится шкала с делениями. Ареометр погружается в различных жидкостях на различную глубину. При этом он вытесняет объемы этих жидкостей одной и той же массы, равной массе

ареометра, а, следовательно, обратно пропорциональные их плотности.

Для определения плотности раствор наливают в высокий цилиндр и опускают ареометр так, чтобы он не касался стенок сосуда. То деление шкалы, до которого ареометр погружается в жидкость, показывает плотность этой жидкости. Показания ареометра отмечают по нижнему краю мениска.

Существуют и специально градуированные ареометры для измерения серной кислоты, спирта, нефтепродуктов, молока и т. д.

От плотности раствора можно перейти к его составу, пользуясь таблицами. Если в таблице нет величины, отвечающей значению на шкале ареометра, а есть близкие значения, то массовую долю вычисляют методом интерполяции (определение промежуточной величины по двум известным крайним).

Пример расчета концентрации раствора по его плотности.

1. Измеряют плотность раствора ареометром. Например, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,200 \text{ г/см}^3$.

2. Находят в таблице (таблица 2) значения плотностей, в интервале которых находится экспериментальное значение, и соответствующие им концентрации ω (%):

$$\rho_1 = 1,174 \text{ г/см}^3, \omega_1 = 24 \%$$

$$\rho_2 = 1,205 \text{ г/см}^3, \omega_2 = 28 \%$$

3. Считают, что в этих интервалах концентрация раствора изменяется прямо пропорционально изменению плотности раствора. Находят разницу концентраций для соответствующей разницы плотностей:

$$\Delta_1 = \rho_2 - \rho_1 = 1,205 - 1,174 = 0,031 \text{ г/см}^3$$

$$\Delta_2 = \omega_2 - \omega_1 = 28 - 24 = 4 \%$$

4. Находят разницу между плотностью данного раствора и меньшей табличной величиной:

$$\Delta_3 = \rho - \rho_1 = 1,200 - 1,174 = 0,026 \text{ г/см}^3$$

5. На основании пропорции находят поправку к концентрации раствора:

$$\Delta_4 = \frac{\Delta_3 \cdot \Delta_2}{\Delta_1} = \frac{0,026 \cdot 4}{0,031} = 3,35 \%$$

6. Находят истинную концентрацию раствора:

$$\omega (\%) = \omega_1 + \Delta_4 = 24 + 3,35 = 27,35 \%$$

Таблица 2 – Массовая доля ω (%) и плотность растворов кислот (при 15 °С)

ω (%)	Плотность раствора г/мл			ω (%)	Плотность раствора г/мл	
	H ₂ SO ₄	HCl	CH ₃ COOH		H ₂ SO ₄	CH ₃ COOH
4	1,027	1,019	1,0052	56	1,460	1,0660
8	1,055	1,039	1,0113	60	1,503	1,0685
12	1,083	1,059	1,0171	64	1,547	1,0707
16	1,112	1,079	1,0228	68	1,594	1,0725
20	1,143	1,100	1,0284	72	1,640	1,0740
24	1,174	1,121	1,0337	76	1,687	1,0747
28	1,205	1,142	1,0388	80	1,732	1,0748
32	1,238	1,163	1,0436	84	1,776	1,0742
36	1,273	1,183	1,0481	88	1,808	1,0726
40	1,307		1,0523	92	1,830	1,0696
44	1,342		1,0562	96	1,840	1,0644
48	1,380		1,0598	100	1,838	1,0553
52	1,419		1,0631			

Лабораторная работа № 1

Приготовление растворов заданных концентраций

Оборудование: аналитические весы, теххимические весы, набор ареометров, мерные колбы на 50, 100, 200 и 250 мл, мерные цилиндры емкостью на 50 и 100 мл, стаканы емкостью на 100 и 250 мл, воронки, пустые склянки для растворов, стеклянные палочки, шпатели и капсулаторки, резиновые груши, пипетки, пипетки Пастера, промывалки, стаканчики для взвешивания, фильтры.

Реактивы: кислота серная концентрированная х.ч., карбонат натрия х.ч., сульфат меди пятиводный х.ч., дистиллированная вода.

Ход работы

1. Выполнить расчеты по предложенным вариантам.
2. Приготовить растворы указанных концентраций по заданию преподавателя.

Вариант № 1

- а) Приготовить 100,0 г 5 % раствора карбоната натрия Na_2CO_3 .
- б) Приготовить 100,0 г 5 % раствора сульфата меди CuSO_4 из кристаллогидрата.
- в) Приготовить 50,0 мл 0,2 М раствора карбоната натрия Na_2CO_3 из твердой соли.
- г) Приготовить 100,0 мл 1 н раствора серной кислоты H_2SO_4 из концентрированного раствора.

Вариант № 2

- а) Приготовить 90,0 г 5 % раствора карбоната натрия Na_2CO_3 .
- б) Приготовить 90,0 г 5 % раствора сульфата меди CuSO_4 из кристаллогидрата.
- в) Приготовить 100,0 мл 0,1 М раствора карбоната натрия Na_2CO_3 из твердой соли.
- г) Приготовить 50,0 мл 1 н раствора серной кислоты H_2SO_4 из концентрированного раствора.

Вариант № 3

- а) Приготовить 80,0 г 5 % раствора карбоната натрия Na_2CO_3 .
- б) Приготовить 80,0 г 5 % раствора сульфата меди CuSO_4 из кристаллогидрата.
- в) Приготовить 50,0 мл 0,25 н раствора карбоната натрия Na_2CO_3 из твердой соли.
- г) Приготовить 100,0 мл 0,5 М раствора серной кислоты H_2SO_4 из концентрированного раствора.

Вариант № 4

- а) Приготовить 75,0 г 5 % раствора карбоната натрия Na_2CO_3 .

б) Приготовить 75,0 г 5 % раствора сульфата меди CuSO_4 из кристаллогидрата.

в) Приготовить 100,0 мл 0,2 н раствора карбоната натрия Na_2CO_3 из твердой соли.

г) Приготовить 50,0 мл 0,5 М раствора серной кислоты H_2SO_4 из концентрированного раствора.

Вариант № 5

а) Приготовить 60,0 г 5 % раствора карбоната натрия Na_2CO_3 .

б) Приготовить 60,0 г 5 % раствора сульфата меди CuSO_4 из кристаллогидрата.

в) Приготовить 50,0 мл 0,2 н раствора карбоната натрия Na_2CO_3 из твердой соли.

г) Приготовить 100,0 мл 0,5 М раствора серной кислоты H_2SO_4 из концентрированного раствора.

Вариант № 6

а) Приготовить 65,0 г 5 % раствора карбоната натрия Na_2CO_3 .

б) Приготовить 65,0 г 5 % раствора сульфата меди CuSO_4 из кристаллогидрата.

в) Приготовить 100,0 мл 0,1 М раствора карбоната натрия Na_2CO_3 из твердой соли.

г) Приготовить 50,0 мл 1 н раствора серной кислоты H_2SO_4 из концентрированного раствора.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Титриметрический анализ является методом количественного анализа, основанный на точном измерении объемов реагирующих веществ. *Титрование* – это процесс приливания раствора с известной концентрацией к раствору с неизвестной концентрацией для установления точно эквивалентного количества. Для проведения титриметрических определений необходимы растворы с точно известной концентрацией, которые называют стандартными или титрованными. Приготовить стандартный раствор можно тремя способами:

- по точной навеске, если вещество устойчиво, хорошо растворимо, является химически чистым и его состав строго соответствует определенной формуле;

- по приближенной навеске с последующей стандартизацией раствора по первичному стандарту;

- из фиксанала.

В зависимости от типа используемых химических реакций различают следующие методы титриметрического анализа:

- методы кислотно-основного титрования, основанные на реакции нейтрализации;

- методы окисления-восстановления, основанные на взаимодействии между окислителем и восстановителем;

- методы комплексообразования, основанные на образовании малодиссоциирующих комплексных ионов или молекул;

- методы осаждения, основанные на образовании малорастворимых соединений.

Важнейшим моментом в титриметрическом анализе является установление точки эквивалентности. В этой точке концентрации реагирующих веществ эквивалентны. Для установления точки эквивалентности используют разные способы индикации: самоиндикация; специальные индикаторы; физико-химические способы. В кислотно-основном титровании используют индикаторы – химические соединения, изменяющие окраску в зависимости от среды раствора (от величины рН). Наиболее известными среди них являются лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый. Выбор индикатора для данного определения осуществляется на основании кривых титрования. Кривая кислотно-основного титрования показывает зависимость рН раствора от степени его оттитрованности и характеризуется скачком титрования и точкой эквивалентности. Индикатор может быть применим в том случае, если интервал значений рН, в котором меняется окраска индикатора, лежит в области скачка титрования.

В аналитической практике используют следующие приемы титрования:

- **прямое титрование** – титрование, при котором титрант приливают непосредственно к определяемому веществу;
- **обратное титрование** – титрование, при котором к определяемому веществу добавляется избыток титранта, а затем этот избыток оттитровывают другим титрантом;
- **титрование по замещению** – титрование, при котором к определяемому веществу добавляется вспомогательный реагент, вступающий с ним в реакцию, образующийся продукт титруют.

Методы титрования:

1) Метод отдельных навесок. Рассчитывают навеску анализируемого вещества и взвешивают отдельные, близкие по величине, навески на аналитических весах. Навески растворяют и титруют стандартным раствором. Метод отдельных навесок наиболее точен, но требует больших затрат времени.

2) Метод пипетирования. Рассчитанную навеску анализируемого вещества взвешивают на аналитических весах. Количественно растворяют навеску в мерной колбе. Аликвотную часть приготовленного раствора пипеткой переносят в коническую колбу и титруют стандартным раствором.

Лабораторная работа № 2

Определение содержания карбоната натрия в растворе методом кислотно-основного титрования

Оборудование: теххимические весы, аналитические весы, штативы лабораторные с держателями для бюретки, стаканчики для взвешивания (бюксы), капсулаторки и шпатели, набор ареометров, мерный цилиндр на 100 мл, мерные колбы на 500 мл и на 100 мл, конические колбы для титрования на 100 мл, химические стаканы на 100 и 250 мл, бюретки на 25 мл, пипетки, воронки стеклянные, груши резиновые, фильтры.

Реактивы: концентрированная соляная кислота, раствор карбоната натрия, тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ х.ч., метиловый оранжевый, дистиллированная вода.

Ход работы

- 1) Приготовить раствор соляной кислоты приближенной концентрации.
- 2) Приготовить стандартный раствор тетрабората натрия.
- 3) Стандартизировать раствор соляной кислоты по тетраборату натрия.
- 4) Определить содержание карбоната натрия в растворе.

1) Приготовление раствора HCl приближенной концентрации.

Соляная кислота относится к числу реактивов, из которых нельзя приготовить раствор по точной навеске. Поэтому сначала готовят раствор приближенной концентрации, а затем его стандартизируют. Определение объема соляной кислоты, необходимой для приготовления 500 мл 0,1н раствора рассчитывают по формулам:

$$C_{\text{н}} = \frac{m}{M_{\text{э}} \cdot V}, \text{ откуда } m = C_{\text{э}} \cdot M_{\text{э}} \cdot V$$

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

$$m(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 36,5 \cdot 0,5 = 1,825 \text{ г.}$$

С помощью ареометра определяют плотность (ρ) концентрированной соляной кислоты, имеющейся в лаборатории, и по таблице находят массовую долю (ω %) соляной кислоты в растворе.

Определяют массу концентрированного раствора соляной кислоты, необходимую для приготовления 500 мл 0,1н раствора HCl:

$$\omega(\%) = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{раствора})} \cdot 100 \%$$

$$m(\text{раствора}) = \frac{m(\text{вещества})}{\omega} \cdot 100 \% = \frac{1,825 \cdot 100}{\omega}, \text{ г.}$$

Определяют объем концентрированного раствора соляной кислоты, необходимый для приготовления 500 мл 0,1н раствора HCl:

$$V = \frac{m(\text{раствора})}{\rho} = \frac{1,825 \cdot 100}{\omega \cdot \rho} \text{ мл.}$$

В мерную колбу на 500 мл наливают 200 мл дистиллированной воды, добавляют отмеренный пипеткой рассчитанный объем концентрированной соляной кислоты, перемешивают и доливают дистиллированной водой до

метки.

2) Приготовление стандартного раствора тетрабората натрия.

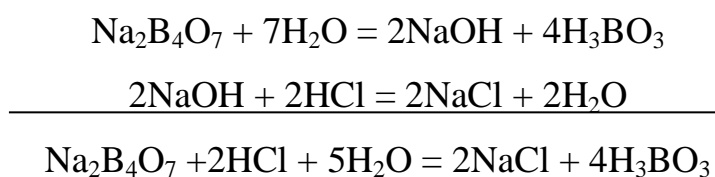
Раствор тетрабората натрия, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, с концентрацией $C_3 = 0,1\text{н}$ готовят по точной навеске, рассчитанной по формуле:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = C_3 \cdot M_3 \cdot V = 0,1 \cdot 190,68 \cdot 0,1 = 1,9068 \text{ г.}$$

Навеску 1,9068 г взвешивают на аналитических весах в бюксе и высыпают ее через сухую воронку в мерную колбу на 100 мл. В колбу наливают 30-40 мл горячей дистиллированной воды и перемешивают содержимое до полного растворения соли. Затем доливают дистиллированной водой до метки.

3) Стандартизация раствора соляной кислоты по тетраборату натрия.

Точную концентрацию раствора соляной кислоты устанавливают прямым титрованием раствора тетрабората натрия. В основе процесса стандартизации лежит реакция:



В результате реакции идет накопление ортоборной кислоты. Следовательно, pH в точке эквивалентности будет меньше 7, и в качестве индикатора следует брать метиловый оранжевый.

Бюретку промывают небольшим количеством раствора соляной кислоты, заполняют «носик» и доводят раствор кислоты до нулевой отметки. В коническую колбу на 100 мл переносят пипеткой точно 10 мл раствора тетрабората натрия, добавляют 1–2 капли метилового оранжевого и титруют из бюретки раствором соляной кислоты до появления розовой окраски. Определяют объем кислоты, пошедший на титрование. Титрование повторяют три раза, каждый раз доводя уровень кислоты в бюретке до нулевой отметки. Для каждого титрования по формулам рассчитывают эквивалентную концентрацию и титр кислоты с точностью до четвертого десятичного знака:

$$C_3(\text{HCl}) = \frac{C_3(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{V(\text{HCl})}, \text{ моль/л}$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{э}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{э}}(\text{HCl})}{1000}, \text{ г/мл}$$

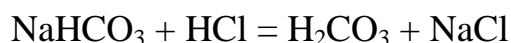
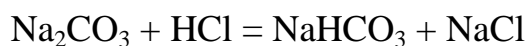
Результаты каждого титрования и вычислений заносят в таблицу:

№ п/п	Объем р-ра Na ₂ B ₄ O ₇ , мл	Сведения о растворе HCl		
		V р-ра, мл	C _э , моль/л	T, г/мл
1	10			
2	10			
3	10			

Рассчитывают среднее арифметическое значение для эквивалентной концентрации и титра кислоты.

4) Определение содержания карбоната натрия в растворе.

Определение проводят путем прямого титрования раствором соляной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого. Титрование основано на реакциях:



Бюретку заполняют раствором соляной кислоты. В коническую колбу помещают с помощью пипетки 10 мл анализируемого раствора карбоната натрия и 1–2 капли метилового оранжевого. Титруют при перемешивании до перехода окраски из желтой в розовую. Отмечают объем кислоты, пошедший на титрование. Определение повторяют три раза. Для каждого титрования рассчитывают эквивалентную концентрацию и титр раствора карбоната натрия с точностью до четвертого десятичного знака. Результаты титрования и расчетов заносят в таблицу:

№ п/п	Объем р-ра HCl, мл	Сведения о растворе Na ₂ CO ₃		
		V р-ра, мл	C _э , моль/л	T, г/мл
1		10		
2		10		
3		10		

Рассчитывают среднее арифметическое значение для эквивалентной концентрации и титра раствора карбоната натрия.

Лабораторная работа № 3

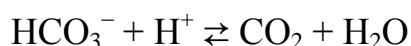
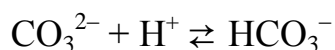
Определение щелочности и кислотности воды

Щелочность

Одной из важнейших особенностей большинства природных вод является способность нейтрализовать катионы водорода, H^+ . Эта способность называется щелочностью воды и характеризует ее резервную буферную емкость. Следует отличать щелочность от основности, так как основность показывает лишь концентрацию OH^- в данный момент времени.

Основными компонентами, ответственными за процессы связывания катионов водорода являются основания и анионы слабых кислот, главным образом: OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} .

Основные химические реакции, протекающие в водоеме:



Щелочность определяется экспериментально при титровании пробы воды сильной кислотой в присутствии фенолфталеина ($pH = 8,3$) и, затем, метилового оранжевого ($pH = 4,5$). Конечную точку при титровании определяют визуально.

При экспериментальном определении щелочности на первом этапе (до $pH = 8,3$) связываются все ионы OH^- , и практически все ионы CO_3^{2-} переходят в HCO_3^- . Израсходованное при этом количество кислоты соответствует **свободной** щелочности воды. В дальнейшем при титровании пробы до $pH = 4,5$ связываются практически все HCO_3^- ионы. Израсходованное при этом количество кислоты соответствует **связанной** щелочности воды.

Поэтому, суммарный расход кислоты, эквивалентный содержанию ионов HCO_3^- , $2CO_3^{2-}$ и OH^- , представляет общую щелочность воды. Таким образом, численное значение общей щелочности можно определить, как:

$$Щ = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

Если $pH < 4,5$, то щелочность равна нулю.

Щелочность выражают в мг-экв/л, что соответствует количеству 0,1 н

хлороводородной кислоты, израсходованной на титрование 100 мл исследуемой воды.

Кислотность

Кислотностью называется способность природных вод нейтрализовывать гидроксид-ионы. Основными компонентами, создающими кислотность, являются сильные кислоты, слабые неорганические и органические кислоты, растворенный в воде углекислый газ.

В большинстве случаев в обычных природных водах кислотность зависит только от содержания растворенного углекислого газа. Естественную часть кислотности создают также гуминовые и другие слабые органические кислоты. В этих случаях рН воды не бывает ниже 4,5. В загрязненных водоемах может содержаться большое количество сильных кислот или гидролитически кислых солей. В этих случаях рН может быть ниже 4,5.

Кислотность определяется экспериментально при титровании пробы воды сильным основанием в присутствии метилового оранжевого (рН = 4,5) и, затем, в присутствии фенолфталеина (рН = 8,3). Конечную точку при титровании определяют визуально.

На первом этапе титрования (до рН = 4,5) связываются все свободные ионы H^+ , создаваемые диссоциацией сильных кислот. Израсходованное при этом количество сильного основания соответствует **свободной** кислотности воды. В дальнейшем при титровании пробы до рН = 8,3 связываются практически все малодиссоциирующие слабые кислоты. Израсходованное при этом количество основания соответствует **связанной** кислотности воды.

Таким образом, суммарное количество основания, израсходованное на нейтрализацию всех кислот, соответствует общей кислотности воды.

Если рН > 8,3, то кислотность равна нулю.

Кислотность выражают в мг-экв/л, что соответствует количеству 0,1 н гидроксида натрия, израсходованного на титрование 100 мл исследуемой воды.

Оборудование: штативы лабораторные с держателями для бюретки, конические колбы для титрования на 250 мл, химические стаканы на 100 и 250

мл, бюретки на 5 мл, пипетки Мора на 100 мл, воронки, груши резиновые, фильтры.

Реактивы: раствор HCl 0,1000 н, раствор NaOH 0,1000 н, метиловый оранжевый, фенолфталеин, анализируемая вода; дистиллированная вода.

Ход работы

1) Определить величину свободной и общей щелочности водопроводной воды.

2) Определить величину свободной и общей кислотности водопроводной воды.

1) Определение свободной щелочности.

Свободная щелочность определяется, если рН пробы более 8,3 (щелочная реакция среды по фенолфталеину), т.е. проба содержит свободную щелочь.

100 мл исследуемой пробы помещают в колбу для титрования, добавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют на белом фоне 0,1 н раствором HCl до полного обесцвечивания.

2) Определение общей щелочности.

100 мл исследуемой пробы помещают в колбу для титрования, добавляют 2-3 капли метилового оранжевого и титруют на белом фоне 0,1 н раствором HCl до перехода из желтой окраски в оранжевую.

Расчет свободной (Щ_с) и общей (Щ_о) щелочности (мг-экв/л) проводят по формулам:

$$\text{Щ}_c = \frac{A \cdot 0,1 \cdot 1000}{V} \qquad \text{Щ}_o = \frac{B \cdot 0,1 \cdot 1000}{V}$$

где А – объем 0,1 н раствора HCl, израсходованной на титрование по фенолфталеину, мл; В – объем 0,1 н раствора HCl, израсходованной на титрование по метиловому оранжевому, мл; V – объем пробы, взятой для титрования, мл.

3) Определение свободной кислотности.

Свободная кислотность определяется, если рН пробы менее 4,5 (кислая реакция среды по метиловому оранжевому), т.е. проба содержит свободную

кислоту.

100 мл исследуемой пробы помещают в колбу для титрования, добавляют 2-3 капли метилового оранжевого и титруют на белом фоне 0,1 н раствором NaOH до появления желтой окраски.

4) Определение общей кислотности.

100 мл исследуемой пробы помещают в колбу для титрования, добавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют на белом фоне 0,1 н раствором NaOH до появления розовой окраски индикатора, не исчезающей в течение 30 секунд.

Расчет свободной (K_C) и общей (K_O) кислотности (мг-экв/л) проводят по формулам:

$$K_C = \frac{A \cdot 0,1 \cdot 1000}{V} \qquad K_O = \frac{B \cdot 0,1 \cdot 1000}{V}$$

где А – объем 0,1 н раствора NaOH, израсходованной на титрование по метиловому оранжевому, мл; В – объем 0,1 н раствора NaOH, израсходованной на титрование по фенолфталеину, мл; V – объем пробы, взятой для титрования, мл.

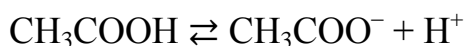
Результаты определения записывают с точностью до второго десятичного знака. Делают вывод о степени устойчивости исследуемой воды к действию кислот и щелочей.

Лабораторная работа № 4

Определение буферных свойств почвы

Буферные системы или смеси представляют собой смесь слабой кислоты со щелочной ее солью, или слабого основания с его солью сильной кислоты. Буферные растворы сохраняют постоянство концентрации водородных ионов в определенных для каждого раствора пределах при добавлении к ним небольших количеств кислот или щелочей, а также при разбавлении этих растворов.

Разберем механизм действия буферной смеси на примере смеси уксусной кислоты и ацетата натрия. В растворе уксусной кислоты существует равновесие:



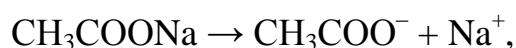
Равновесие диссоциации, в соответствие с законом действующих масс, характеризуется константой диссоциации:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (1)$$

Выразим значение концентрации ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{д}} \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (2)$$

Степень электролитической диссоциации уксусной кислоты очень незначительна, поэтому в растворе преобладают ее недиссоциированные молекулы. Добавление к водному раствору уксусной кислоты ее натриевой соли, нацело распадающейся в водном растворе на ионы:



настолько понижает электролитическую диссоциацию уксусной кислоты, что концентрация недиссоциированных молекул будет почти равна концентрации кислоты. Концентрация же ацетатных ионов $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ практически равна концентрации соли в растворе. Поэтому в формуле (2) значение $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ можно обозначить как $C_{\text{кисл.}}$, а значение $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ – как $C_{\text{соли}}$. В результате получаем:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{д}} \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}} \quad (3)$$

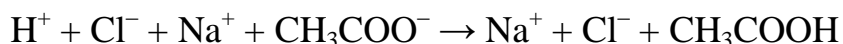
Величина константы диссоциации кислоты при данных условиях постоянна ($K_{\text{д}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$), поэтому значение концентрации водородных ионов определяется отношением концентрации кислоты и соли, взятых для приготовления буферной смеси. Применяя такие же рассуждения, для смеси слабого основания и соли сильной кислоты можно вывести уравнение:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{д}} \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{соли}}} \quad (4)$$

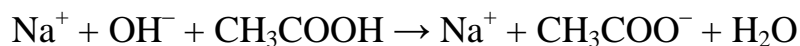
Из уравнения (3) следует, что концентрация ионов водорода в буферных растворах зависит не от абсолютного значения концентрации кислоты и соли, а лишь от их отношения. Вследствие этого при разбавлении буферного раствора

концентрация водородных ионов практически не изменяется.

В отличие от раствора, содержащего только кислоту (или только основание), буферная смесь сильно ослабляет возможность изменения концентрации ионов водорода. Если к смеси уксусной кислоты и ацетата натрия добавить хлороводородную кислоту, то последняя вступает в обменную реакцию с ацетатом натрия, образуя хлорид натрия и освобождая слабую уксусную кислоту:



Если к этой буферной смеси добавить гидроксид натрия, то он нейтрализуется уксусной кислотой с образованием ацетата натрия и воды:



Таким образом, буферные смеси обладают следующими свойствами:

1. Концентрация ионов водорода буферной смеси не зависит от разбавления.
2. Добавление к буферным смесям небольших количеств сильных кислот и оснований очень мало изменяет концентрацию в них ионов водорода (в пределах буферной емкости).

Предел, в котором проявляется буферное действие, называется *буферной емкостью* и обозначается буквой **B**. Количественное значение буферной емкости определяется количеством грамм-эквивалентов сильной кислоты или основания, которое необходимо добавить к 1 литру буферного раствора, чтобы изменить значение рН на единицу:

$$B = \frac{C_{\text{Г-ЭКВ}}}{\text{pH}_2 - \text{pH}_1} \quad (5)$$

где B – буферная емкость; $C_{\text{Г-ЭКВ}}$ – число грамм-эквивалентов кислоты или основания; $\text{pH}_2 - \text{pH}_1 = 1$. Чем выше концентрация компонентов в буферном растворе, тем больше его буферная емкость.

Буферные смеси широко используются для приготовления эталонных растворов с заданным рН.

Для многих процессов постоянная величина рН имеет большое значение.

Так, рН плазмы крови человека имеет строго постоянную величину – $7,40 \pm 0,05$. Кислотно-основное равновесие в крови обеспечивается фосфатной, гидрокарбонатной и белковой буферными системами. Растения могут произрастать только при значениях рН почвенного раствора, лежащих в определенном интервале, характерном для данного вида. Поэтому важной характеристикой почв является их буферная емкость (буферность), о чем в некоторой степени можно судить по буферности почвенных вытяжек. В водных почвенных вытяжках содержатся карбонаты, фосфаты и, частично, белки (растворимая часть почв), наличие которых определяет буферные свойства почвенных водных растворов.

Оборудование: теххимические весы, штативы лабораторные с держателями для бюретки, шпатели; конические колбы для титрования на 100 мл, коническая колба на 250 мл с пробкой, химические стаканы на 100 и 250 мл, бюретки на 5 мл, цилиндр мерный 100 мл, пипетки Мора на 100 мл, воронки, груши резиновые, фильтры, стеклянные палочки.

Реактивы: раствор HCl 0,1000 н, раствор NaOH 0,1000 н, метиловый оранжевый, фенолфталеин, дистиллированная вода, универсальная индикаторная бумага, почва воздушно-сухая.

Ход работы

- 1) Приготовить для проведения анализа почвенную вытяжку.
- 2) Определить буферную емкость почвенной вытяжки к действию кислот и щелочей.

1) Приготовление почвенной вытяжки.

На технических весах взвешивают 20 г воздушно-сухой почвы и пересыпают в колбу на 250 мл. Отмеряют пипеткой Мора 100 мл дистиллированной воды и заливают ею почву. Получают гетерогенную систему, в которой соотношение почвы к воде равно 1:5. Колбу закрывают пробкой и энергично встряхивают 3 минуты. Затем всю суспензию почвы с водой, не давая ей отстояться, осторожно и быстро фильтруют через фильтр, на который сверху помещают складчатый фильтр. Определяют рН фильтрата.

2) Определение буферной емкости почвенной вытяжки.

В две сухие конические колбы на 100 мл отмеряют пипеткой по 20 мл почвенной вытяжки. В одну из колб прибавляют две капли фенолфталеина и титруют 0,1 н раствором гидроксида натрия до появления слабо-малиновой окраски, не исчезающей в течение 20 секунд. В другую колбу с раствором почвенной вытяжки добавляют 2-3 капли индикатора метилового оранжевого и титруют 0,1 н раствором хлороводородной кислоты до появления розового окрашивания.

Вычисляют буферную емкость по формуле (5).

Количество грамм-эквивалентов щелочи (кислоты), израсходованной на титрование 1 л буферного раствора рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{Г-ЭКВ}} = \frac{C_{\text{Н}} \cdot V \cdot 1000}{V_{\text{бр}}}$$

где $C_{\text{Н}}$ – нормальность щелочи (кислоты); V – объем раствора щелочи (кислоты), израсходованной на титрование буферного раствора, мл; $V_{\text{бр}}$ – объем буферного раствора, мл.

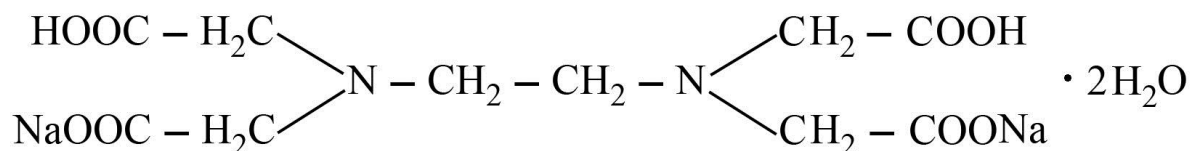
Делают вывод о величине буферной емкости почвенной вытяжки и степени устойчивости почвенного раствора к действию кислот и щелочей.

Лабораторная работа № 5

Определение общей жесткости воды

методом комплексометрического титрования

Методы комплексометрии основаны на реакциях комплексообразования с участием комплексонов. Комплексоны – это производные аминополикарбоновых кислот, способные образовывать устойчивые комплексные соединения с ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} и другими катионами. Наиболее частое применение находит динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, комплексон III, трилон Б):



Суммарное содержание солей кальция и магния в воде определяет ее общую жесткость. Она делится на карбонатную и некарбонатную. Первая обусловлена присутствием гидрокарбонатов кальция и магния, которые при кипячении разлагаются:



Поэтому карбонатную жесткость называют временной жесткостью.

Жесткость, остающаяся после кипячения, называется постоянной. Она обусловлена сульфатами или хлоридами кальция и магния. Сумма временной и постоянной жесткости составляет общую жесткость. Величина общей жесткости варьирует в зависимости от типа пород и почв, слагающих бассейн водосбора, а также от сезона года.

Единицами измерения жесткости являются мг-экв/дм³, моль/м³, °Ж. При этом 1 мг-экв/дм³ = 1 моль/м³ = 1 °Ж. Значение жесткости, равное 1 мг-экв/дм³, соответствует содержанию в 1 дм³ воды 20,04 мг ионов Ca²⁺ или 12,16 мг ионов Mg²⁺. При жесткости до 4 мг-экв/дм³ вода считается мягкой; 4–8 мг-экв/дм³ – средней жесткости; 8–12 мг-экв/дм³ – жесткой; более 12 мг-экв/дм³ – очень жесткой. Величина общей жесткости в источниках централизованного водоснабжения в соответствии с требованиями СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» допускается до 7 мг-экв/дм³, в отдельных случаях по согласованию с санитарно-эпидемиологическими службами – до 10 мг-экв/дм³. По нормам ВОЗ оптимальная жесткость питьевой воды составляет 1,0-2,0 мг-экв/дм³. В зависимости от pH и щелочности воды жесткость выше 10 °Ж приводит к образованию шлаков в распределительной системе водоснабжения и накипи при нагревании. Вода жесткостью менее 5 °Ж оказывает коррозионное воздействие на водопроводные трубы. Жесткость воды может влиять и на применяемость для потребления человеком с точки зрения ее вкусовых свойств.

Комплексонометрическое определение жесткости по ГОСТ 31954–2012 «Вода питьевая. Методы определения жесткости» основано на образовании

прочного комплексного соединения ионов кальция и магния с ЭДТА.

Оборудование: теххимические весы, плитка электрическая, штативы лабораторные с держателями для бюретки, шпатели; конические колбы для титрования на 250 мл, мерные колбы на 200 и на 50 мл, бюксы, химические стаканы на 100 и 250 мл, бюретки на 25 мл, цилиндр мерный 100 мл, пипетки Мора на 100 мл, воронки, груши резиновые, фильтры.

Реактивы: аммиак водный раствор 25 %, аммоний хлористый х.ч., соль ЭДТА (трилон Б) х.ч., магний сернокислый 25 ммоль/л из фиксаля, анализируемая вода; дистиллированная вода; индикаторная смесь эриохром черный Т.

Ход работы

- 1) Приготовить растворы для проведения анализа.
- 2) Установить коэффициент поправки раствора трилона Б.
- 3) Определить жесткость пробы воды, представленной для анализа.
- 4) Обработать результаты анализа, определить приемлемость.

1) Приготовление буферного раствора.

Для приготовления 500,0 мл буферного раствора в мерную колбу вместимостью 500,0 мл помещают 10,0 г хлорида аммония, добавляют 100,0 мл дистиллированной воды для его растворения и 50,0 мл 25 % водного аммиака, тщательно перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой. Готовят 50 мл раствора.

2) Приготовление раствора трилона Б молярной концентрации 25 ммоль/л.

В мерную колбу вместимостью 1 л помещают 9,31 г трилона Б и растворяют в теплой дистиллированной воде (40–60 °С), после охлаждения раствора до комнатной температуры доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают. Готовят 200 мл раствора.

3) Установление поправочного коэффициента раствора трилона Б.

Для установки коэффициента поправки раствора трилона Б используют раствор соли магния молярной концентрации точно 25 ммоль/л,

приготовленный из фиксаля.

В коническую колбу на 250 мл вносят 10,0 мл раствора сернокислого магния молярной концентрации 25 ммоль/л, прибавляют 90,0 мл дистиллированной воды, 5,0 мл буферного раствора. К раствору прибавляют около 0,1 г сухой смеси индикатора эриохром. Раствор перемешивают и сразу титруют раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной (фиолетово-красной) в синюю (с зеленоватым оттенком). Титрование проводят 2 раза.

Раствор трилона Б в начале титрования добавляют довольно быстро при постоянном перемешивании. Затем, когда цвет раствора начинает меняться, раствор трилона Б добавляют медленно. Эквивалентной точки достигают при изменении окрашивания, когда цвет раствора перестает меняться при добавлении капли раствора трилона Б.

За результат принимают среднее арифметическое значение результатов не менее двух определений. Коэффициент поправки К для раствора трилона Б вычисляют с точностью до четвертого десятичного знака по формуле:

$$K = \frac{10}{V}$$

где V – средний объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл.

Коэффициент поправки титрованных растворов должен быть в пределах $1,0000 \pm 0,0300$.

4) Проведение анализа.

Выполняют два параллельных определения.

В коническую колбу вместимостью 250 мл помещают пробу анализируемой воды объемом 100,0 мл, 5,0 мл буферного раствора, около 0,1 г сухой смеси индикатора и титруют раствором трилона Б, как при установлении поправочного коэффициента.

Вторую пробу быстро титруют раствором трилона Б, которого добавляют на 0,5 мл меньше, чем пошло на первое титрование, затем быстро и тщательно

перемешивают и дотитровывают медленно, достигая эквивалентной точки при изменении цвета раствора при добавлении капли раствора трилона Б.

5) Обработка результатов.

Жесткость воды Ж, °Ж, рассчитывают по формуле:

$$Ж = \frac{M \cdot F \cdot K \cdot V_{\text{ТР}}}{V_{\text{ПР}}}$$

где М – коэффициент пересчета, равный 2С_{ТР},

где С_{ТР} – концентрация раствора трилона Б ммоль/л (как правило М = 50),

F – множитель разбавления исходной пробы воды (как правило F = 1),

K – коэффициент поправки к концентрации раствора трилона Б,

V_{ТР} – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл

V_{ПР} – объем пробы воды, взятой для анализа, мл.

Приемлемость результатов определений оценивают исходя из условия:

$$|Ж_1 - Ж_2| \leq r$$

где r – предел повторяемости (таблица 3);

Ж₁ и Ж₂ – результаты параллельных определений, °Ж.

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение результатов двух определений.

Таблица 3 – Метрологические характеристики

Диапазон измерений жесткости Ж, °Ж	Показатель точности (границы интервала, в котором погрешность находится с доверительной вероятностью Р = 0,95), ± Δ, °Ж	Предел повторяемости r, °Ж	Предел воспроизводимости R, °Ж
От 0,1 до 0,4 вкл.	0,05	0,05	0,07
Свыше 0,4	0,15·Ж	0,1·Ж	0,21·Ж

Результат измерений может быть представлен в виде:

$$Ж \pm \Delta, P = 0,95, n = 2$$

где Ж – значение жесткости воды, °Ж,

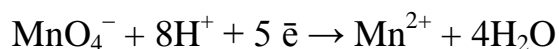
Δ – границы интервала, в котором погрешность определения жесткости воды находится с доверительной вероятностью Р = 0,95 (таблица 3).

По результатам анализа делают вывод о степени жесткости исследуемой воды и соответствии величины жесткости требованиям СанПиН.

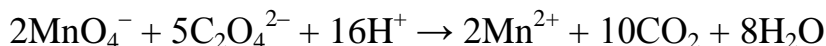
Лабораторная работа № 6

Определение водно-растворимых органических веществ (окисляемости) в почвенной вытяжке методом окислительно- восстановительного титрования

Почвенные воды и водные вытяжки из почв содержат водно-растворимые органические вещества, количество которых характеризует «подвижность» гумуса. О количестве органических веществ судят по количеству окислителя, необходимому для их окисления, т. е. по «окисляемости» таких растворов. В зависимости от используемого окислителя различают «перманганатную» и «бихроматную» окисляемость (они не одинаковы). Оба вида окисляемости определяются косвенными методами – титрованием избытка окислителя, не вошедшего в реакцию с органическими веществами. Метод перманганатной окисляемости основан на окислении органических веществ в кислой среде при кипячении избытком раствора перманганата калия. Перманганат калия в кислой среде является сильным окислителем и восстанавливается согласно уравнению:



Избыток перманганата калия разрушают оксалатом натрия по уравнению:



Не вступивший в реакцию оксалат натрия оттитровывается перманганатом калия.

Оборудование: теххимические весы, плитка электрическая, штативы лабораторные с держателями для бюретки, шпатели, конические колбы для титрования на 250 мл, коническая колба на 250 мл с пробкой, химические стаканы на 100 и 250 мл, бюретки на 5 мл, цилиндр мерный 100 мл, пипетки Мора на 100 мл, воронки, груши резиновые, фильтры, стеклянные палочки.

Реактивы: раствор H_2SO_4 2 н, раствор KMnO_4 0,0500 н, раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,0500 н, дистиллированная вода, универсальная индикаторная бумага, почва воздушно-сухая.

Ход работы

- 1) Приготовить для проведения анализа почвенную вытяжку.

2) Определить величину перманганатной окисляемости почвенной вытяжки.

1) Приготовление почвенной вытяжки.

На технических весах взвешивают 20 г воздушно-сухой почвы и пересыпают в колбу на 250 мл. Отмеряют пипеткой 100 мл дистиллированной воды и заливают ею почву. Получают гетерогенную систему, в которой соотношение почвы к воде равно 1:5. Колбу закрывают пробкой и энергично встряхивают 3 минуты. Затем всю суспензию почвы с водой, не давая ей отстояться, осторожно и быстро фильтруют через фильтр, на который сверху помещают складчатый фильтр.

2) Определение перманганатной окисляемости почвенной вытяжки.

10 мл фильтрата переносят в коническую колбу для титрования на 250 мл, добавляют 20 мл 2 н раствора H_2SO_4 и 10 мл 0,05 н раствора $KMnO_4$. Смесь нагревают так, чтобы она закипела и кипятят 10 минут, закрыв маленькой конической воронкой для уменьшения испарения. Если в процессе кипячения содержимое колбы потеряет розовую окраску, то определение следует повторить, взяв большее количество раствора $KMnO_4$.

К горячему раствору прибавляют 10 мл 0,05 н раствора $Na_2C_2O_4$ и сразу, после исчезновения окраски, титруют из микробюретки по каплям 0,05 н раствором $KMnO_4$ до появления бледно-розовой окраски.

Величину перманганатной окисляемости в мг-эквивалентах окисляющихся веществ в 1 л раствора определяют по формуле:

$$X = \frac{(V_1 + V_2) \cdot C_n(KMnO_4) - V_3 \cdot C_n(Na_2C_2O_4)}{V_4} \cdot 1000$$

где V_1 и V_2 объемы $KMnO_4$, добавленный для окисления органических веществ и пошедший на титрование $Na_2C_2O_4$, соответственно, мл; V_3 – объем стандартного раствора $Na_2C_2O_4$, мл; V_4 – объем анализируемой пробы, мл, C_n – нормальная концентрация растворов $KMnO_4$ и $Na_2C_2O_4$.

Делают вывод о содержании легко окисляющихся органических веществ в исследуемой почве.

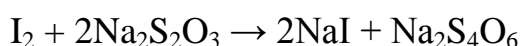
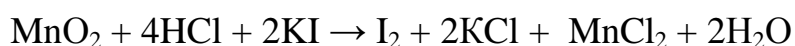
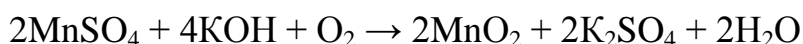
Лабораторная работа № 7

Определение растворенного кислорода в воде

В соответствии с требованиями СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» концентрация растворенного кислорода в воде водоемов санитарного водопользования в пробе, отобранной до 12 ч дня, должна быть не менее 4 мг/л в любой период года.

Количество растворенного кислорода в воде имеет большое значение для оценки санитарного состояния водоемов, и его снижение указывает на резкое изменение биологических процессов в водоеме, а также на загрязнение водоемов веществами, биохимически интенсивно окисляющимися. Концентрация растворенного кислорода в воде зависит от природных факторов – атмосферного давления, температуры воды, содержания в ней растворенных солей.

Так как кислород непосредственно оттитровать нельзя, используется прием титрования заместителя. Метод йодометрического определения содержания растворенного кислорода по Винклеру основан на способности гидроксида марганца(II) окисляться в щелочной среде до гидроксида марганца(IV), количественно связывая при этом кислород. В кислой среде гидроксид марганца(IV) вновь переходит в двухвалентное состояние, окисляя при этом эквивалентное связанному кислороду количество йода. Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия. Предел обнаружения растворенного кислорода 0,05 мг/л. В основе определения лежат следующие реакции:



При взятии пробы на кислород соблюдают все меры предосторожности против попадания в пробу атмосферного воздуха. Пробу берут в калиброванную склянку на 100 мл с притертой пробкой.

Оборудование: теххимические весы, штативы лабораторные с держателями для бюретки, конические колбы для титрования на 250 мл, кислородные склянки вместимостью 100 мл с притертой пробкой, химические стаканы на 100 и 250 мл, бюретки на 5 мл, воронки, пипетки, груши резиновые, фильтры.

Реактивы: раствор $MnSO_4$ 20 %, раствор HCl (2:1), раствор $Na_2S_2O_3$ 0,0200 н, раствор крахмала 0,5 %, щелочной раствор KI , дистиллированная вода.

Ход работы

- 1) Провести калибровку кислородной склянки и отбор пробы.
- 2) Определить концентрацию растворенного кислорода в воде и соответствие содержания кислорода санитарным нормам.

1) Калибровка кислородной склянки и отбор пробы.

Калибровка кислородной склянки производится взвешиванием. Объем склянки определяют по разности массы склянки, полностью заполненной дистиллированной водой при 20 °С и закрытой пробкой, и массы пустой сухой склянки, также закрытой пробкой. Взвешивание производят на технических весах, массу записывают с точностью до первого десятичного знака.

Склянку с грузом и закрытой пробкой опускают на требуемую глубину, открывают пробку шнуром, привязанным к пробке, и держат на глубине до прекращения выхода пузырьков воздуха. Вынутая склянка должна быть наполнена до краев.

2) Определение концентрации растворенного кислорода в воде.

Кислород фиксируют на месте тотчас же после отбора пробы. Для этого в нее вводят пипеткой 1 мл сульфата или хлорида марганца и 1 мл щелочного раствора иодида калия на 100-150 мл пробы. После введения реактивов закрывают склянку пробкой, следя за тем, чтобы в ней не осталось пузырьков воздуха. Затем содержимое тщательно перемешивают многократным резким перевертыванием склянки. В таком состоянии пробу можно оставить для транспортировки, но не более чем на 1 сутки.

Перед титрованием (осадок должен хорошо осесть) приливают 5 мл

хлороводородной кислоты (2:1), при этом часть жидкости сливается через край, что не имеет значения для определения. Склянку закрывают пробкой (воздуха под пробкой не должно быть), и содержимое тщательно перемешивают. Осадок гидроксида марганца, выпавший в щелочной среде, растворяется, окисляет йодистые соединения, выделившийся йод окрашивает раствор в желтый цвет. После этого всю пробу переливают в колбу на 250 мл и быстро титруют 0,02 н раствором тиосульфата натрия при непрерывном помешивании до слабо-желтого цвета, после чего прибавляют 1 мл 0,5 % раствора крахмала и продолжают по каплям титровать до исчезновения синей окраски. Окраска должна исчезнуть от одной капли тиосульфата.

Содержание растворенного кислорода в воде (мг/л) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot C_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 8}{V} \cdot 1000$$

где A – объем тиосульфата натрия, пошедшего на титрование пробы, мл; C_{H} – нормальная концентрация раствора тиосульфата натрия; 8 – молярная масса эквивалента кислорода, соответствующая 1 мл 1 н тиосульфата натрия, V – объем пробы в склянке, мл.

Делают вывод о соответствии содержания в воде растворенного кислорода требованиям СанПиН.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

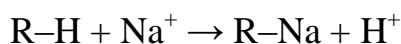
Хроматография – это метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на различном распределении их между двумя несмешивающимися фазами – подвижной и неподвижной. В качестве неподвижной фазы используют твердый сорбент или пленку жидкости, нанесенную на носитель. Подвижной фазой может быть газ или жидкость. Хроматографические методы классифицируют по различным признакам.

- По агрегатному состоянию: газовая, жидкостная, газо-жидкостная.
- По механизму разделения: комплексообразовательная, адсорбционно-распределительная, осадочная, окислительно-восстановительная,

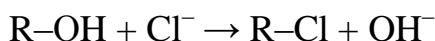
ионообменная.

- По форме проведения: колоночная, капиллярная, плоскостная (бумажная, тонкослойная).

Ионный обмен заключается в том, что некоторые вещества, ионообменники (иониты), при погружении в раствор электролита поглощают из него катионы или анионы, выделяя в раствор эквивалентное количество других ионов с зарядом того же знака. Катионообменники обмениваются с раствором катионами, а анионообменники – анионами. Катионообменники (катиониты) содержат в своем составе ионогенные группы кислотного характера: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и другие. Химическую формулу катионообменника можно изобразить как $\text{R}-\text{H}$ или $\text{R}-\text{Na}$, где R – полимерная матрица. В первом случае ионит находится в H -форме, во втором – в Na -форме. Обмен катионами происходит по реакции:



Анионообменники (аниониты) содержат в своей структуре ионогенные группы основного характера. Их химические формулы могут быть изображены как $\text{R}-\text{OH}$ или $\text{R}-\text{Cl}$. В первом случае анионит находится в OH -форме, во втором – в Cl -форме. Обмен анионами происходит по реакции:



В качестве неподвижной фазы используют неорганические и органические ионообменные материалы, в качестве подвижной фазы – водные растворы.

Для проведения ионообменной хроматографии используют хроматографическую колонку, представляющую собой стеклянную трубку длиной 20–50 см и диаметром 1 см. Колонку заполняют ионитом, предварительно промытым и находящимся в H -, OH - или солевой форме. Высота ионообменника в колонке должна быть 15–20 см, а слой воды над ионитом – 3–4 см. Подготовленную колонку можно использовать для многократных анализов, проводя после каждой работы регенерацию ионита.

Лабораторная работа № 8

Определение меди в растворе сульфата меди методом колоночной ионообменной хроматографии

Оборудование: хроматографические колонки, заполненные катионитом КУ-1 в Н-форме, штативы лабораторные с держателями для бюретки, колбы конические на 100 мл для титрования, воронки стеклянные, стаканы химические на 250 и 100 мл, пипетки, груши резиновые, стеклянные палочки, предметные стекла.

Реактивы: раствор гидроксида натрия 0,1000 н, раствор соляной кислоты 2 н, фенолфталеин, метиловый оранжевый, дистиллированная вода, исследуемый раствор сульфата меди.

Ход работы

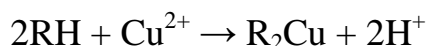
- 1) Подготовить к работе хроматографическую колонку.
- 2) Провести анализ исследуемого раствора с использованием метода колоночной хроматографии и титрования.
- 3) Определить содержание меди в растворе.

1) Подготовка к работе хроматографической колонки.

Хроматографическую колонку, заполненную катионитом в Н-форме, промывают дистиллированной водой несколько раз до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Затем сливают излишек воды, оставляя ее 2–3 см над слоем катионита.

2) Проведение определения.

Пипеткой переносят 10 мл исследуемого раствора сульфата меди в колонку. При прохождении сульфата меди через катионит ионы меди(II) обмениваются на катионы водорода:



Колонку промывают дистиллированной водой и прошедший через колонку раствор собирают в коническую колбу, проверяя содержание кислоты индикатором метиловым оранжевым. Промывание заканчивают, когда вода будет свободна от кислоты. Все пробы собирают и титруют 0,1 н раствором

гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина до появления бледно-розовой окраски. Определяют содержание кислоты в растворе, которое эквивалентно содержанию ионов меди(II).

$$T\left(\frac{NaOH}{Cu^{2+}}\right) = \frac{C(NaOH) \cdot M_3(Cu)}{1000}$$
$$m_{II}(Cu^{2+}) = T(NaOH/Cu^{2+}) \cdot V(NaOH)$$
$$m_1(Cu^{2+}) = m_{II}(Cu^{2+}) \cdot \frac{1000}{V_{II}}$$

Объединяя три формулы, получим:

$$m_1(Cu^{2+}) = \frac{C(NaOH) \cdot M_3(Cu) \cdot V(NaOH)}{V_{II}}, \text{ где}$$

$m_{II}(Cu^{2+})$ – масса меди в объеме пипетки, г,

$m_1(Cu^{2+})$ – масса меди в 1 л раствора, г,

$V(NaOH)$ – объем раствора NaOH, пошедший на титрование, мл,

$C(NaOH)$ – эквивалентная концентрация раствора гидроксида натрия,

$M_3(Cu)$ – молярная масса эквивалента меди г/моль,

V_{II} – объем пипетки, мл.

Рассчитывают содержание меди в растворе, г/л, и эквивалентную концентрацию сульфата меди в растворе, моль-экв/л.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Фотометрический анализ относится к спектральным оптическим методам исследования. Спектральные методы анализа основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Оптические методы используют видимый диапазон электромагнитного спектра $\lambda = 750\text{--}400$ нм.

Фотометрический анализ основан на переведении определяемого компонента в окрашенное соединение и измерении оптической плотности, или светопоглощения, полученного раствора. Его измеряют путем сравнения интенсивностей света внешнего источника, падающего на образец и прошедшего сквозь него. Уменьшение интенсивности света при прохождении через образец может быть вызвано светопоглощением не только определяемого вещества, но и других компонентов (например, растворителя), а также

рассеянием, отражением и т.д. Чтобы исключить влияние светорассеяния, фотометрируемый раствор должен быть прозрачным. Прочие эффекты можно скомпенсировать, используя раствор сравнения. В простейшем случае им является чистый растворитель или раствор контрольного опыта (содержащий все компоненты, кроме определяемого).

Интенсивность окраски раствора находится в прямой зависимости от концентрации растворенного вещества и от толщины оптического слоя. Эта зависимость выражается основным законом колориметрии – законом Бугера-Ламберта-Бера: растворы одного и того же вещества при одинаковой концентрации этого вещества и толщине слоя раствора поглощают равное количество световой энергии.

Интенсивность окраски раствора можно охарактеризовать как отношение интенсивности I_0 падающего света к интенсивности I света, прошедшего через раствор. Уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, характеризуется коэффициентом пропускания (или просто пропусканием): $T = I/I_0$. Взятый с обратным знаком десятичный логарифм пропускания называется оптической плотностью (A):

$$-lgT = -lg(I/I_0) = lg(I_0/I) = A$$

Зависимость величины оптической плотности от концентрации раствора и толщины оптического слоя определяется математическим выражением закона Бугера-Ламберта-Бера: $A = lg(I_0/I) = \varepsilon \cdot c \cdot l$, где ε – молярный коэффициент поглощения, c – молярная концентрация вещества, l – толщина слоя раствора, см (рис. 1). Молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности раствора с концентрацией 1 моль/л и толщиной оптического слоя 1 см.

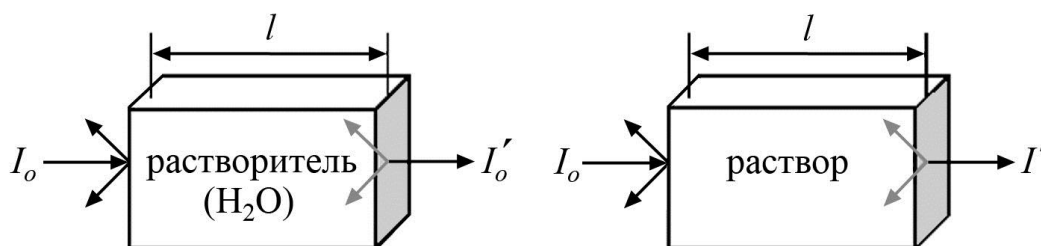


Рисунок 1 – Прохождение света через окрашенный раствор и растворитель

Графически зависимость оптической плотности раствора от его концентрации выражается прямой, называемой градуировочным графиком (рис. 2). Очевидно, что молярный коэффициент поглощения ϵ , при фиксированном значении l является тангенсом угла наклона этой прямой и, следовательно, характеристикой чувствительности метода (рис. 2,а).

Закон Бугера-Ламберта-Бера справедлив только для разбавленных растворов. На результат определения влияют температура, концентрация вещества, присутствие посторонних электролитов, среда раствора.

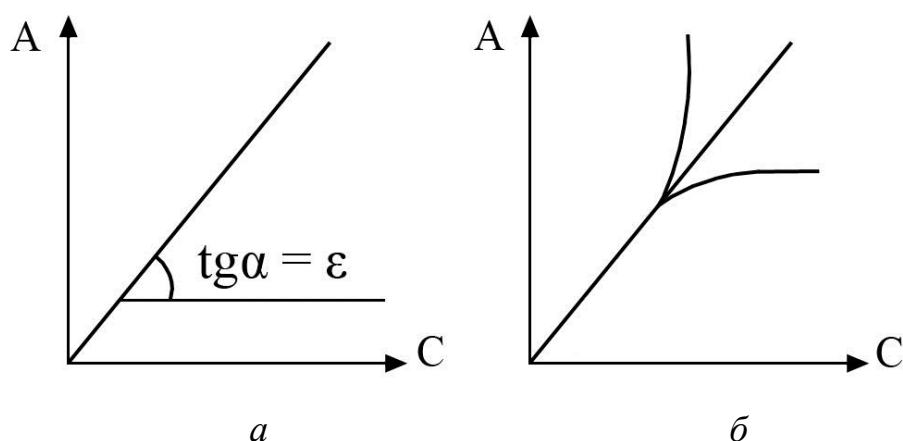


Рисунок 2 – а) градуировочный график; б) отклонение от закона Бугера-Ламберта-Бера.

Прибор для измерения светопоглощения должен выполнять две основные задачи: 1) разложение полихроматического света и выделение нужного интервала длин волн; 2) измерение поглощения света веществом.

Измерение оптической плотности абсорбционными приборами основано на сравнении сигнала от исследуемого раствора, светопоглощение которого принимается за нуль (раствор сравнения).

Фотоколориметры имеют простую конструкцию и пригодны для измерений в видимой и ближней (до 300 нм) УФ – области. Фотоэлектрокolorиметры используют чаще для проведения серийных определений концентраций веществ, для определения малых количеств веществ, при решении проблем технологического контроля, в санитарно-гигиеническом анализе, в анализе воздуха, воды, почвы.

Лабораторная работа № 9

Определение массовой концентрации железа с сульфосалициловой кислотой фотометрическим методом

Содержание железа в питьевой воде относится к органолептическим показателям, влияющим на цвет, вкус, запах. Железо необходимо организму человека, но только в ограниченных количествах. При длительном употреблении воды с содержанием железа выше нормы человек рискует приобрести различные заболевания печени, крови, аллергические реакции. Вода с повышенным содержанием железа имеет металлический привкус. В такой воде неизбежно развиваются железобактерии – рассадник бактерий самого различного класса и уровня опасности для организма человека. По мере накопления, эти бактерии образуют красно-коричневые наросты в водонапорных резервуарах, водонагревателях и других водопроводных установках. Разлагающаяся масса этих бактерий является причиной неприятного запаха и вкуса воды.

Содержание железа в питьевой воде источников централизованного и нецентрализованного водоснабжения нормируется в соответствие с требованиями СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» и допускается до 0,3 мг/л.

Фотометрический метод определения по ГОСТ 4011-72 «Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа» основан на взаимодействии ионов железа в щелочной среде с сульфосалициловой кислотой с образованием окрашенного в желтый цвет комплексного соединения. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию железа.

Оборудование: весы теххимические, фотоэлектроколориметр, кюветы с длиной оптического слоя 2 см, мерные колбы на 50 и 100 мл, воронки стеклянные, стаканы химические на 50, 100 и 250 мл, пипетки, пипетки Пастера, груши резиновые, пипетки, шпатели, марлевые салфетки, стаканчики для взвешивания.

Реактивы: основной стандартный раствор железо-аммонийных квасцов с содержанием железа 0,1 мг/мл, сульфосалициловая кислота 20 %, аммиак водный раствор 1:1, анализируемый раствор, хлорид аммония х.ч., спирт этиловый, дистиллированная вода.

Ход работы

- 1) Приготовить растворы для проведения анализа.
- 2) Определить оптическую плотность градуировочных и исследуемого растворов.
- 3) Определить содержание железа в анализируемом растворе.
- 4) Провести обработку результатов анализа.

1) Приготовление рабочего стандартного раствора железо-аммонийных квасцов.

Рабочий раствор готовят в мерной колбе на 100,0 мл разбавлением основного раствора в 20 раз, 1,0 мл раствора содержит 0,005 мг железа.

2) Приготовление 2 М раствора хлористого аммония.

В мерной колбе вместимостью 50,0 мл растворяют 5,35 г NH_4Cl в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят водой до метки.

3) Приготовление градуировочных растворов для определения железа.

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб на 50,0 мл наливают 0,0; 1,0; 2,0; 5,0. 10,0; 15,0; 20,0 мл рабочего стандартного раствора, что соответствует массовым концентрациям железа 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мг/л. В колбы приливают дистиллированной воды примерно до 25-30 мл. Затем последовательно прибавляют 1,0 мл раствора хлорида аммония, 1,0 мл сульфосалициловой кислоты, 1,0 мл раствора аммиака (1:1), тщательно перемешивая после добавления каждого реактива. Перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой, оставляют стоять 5 мин для развития окраски. Измеряют значения оптической плотности растворов по отношению к холостой пробе два раза в кюветах с толщиной оптического слоя 2 см при длине волны $\lambda = 400\text{--}430$ нм. Для каждого градуировочного раствора рассчитывают среднее арифметическое значение из полученных значений оптической плотности.

Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию железа, а по оси ординат – соответствующие значения оптической плотности. Данные обрабатывают методом линейной регрессии с построением линии тренда с использованием ПО MS Excel. Значение R^2 (величина достоверности аппроксимации) полученной линейной зависимости оптической плотности раствора от массовой концентрации железа должно быть не менее 0,9900.

4) Проведение анализа.

Проводят два параллельных определения.

В мерную колбу на 50,0 мл отмеряют 25,0 мл водопроводной воды. Затем добавляют дистиллированной воды примерно до 25–30 мл и последовательно прибавляют 1,0 мл раствора хлорида аммония, 1,0 мл сульфосалициловой кислоты, 1,0 мл раствора аммиака (1:1), тщательно перемешивая после добавления каждого реактива. После прибавления аммиака окраска раствора должна стать желтой. В противном случае приливают еще несколько капель раствора аммиака до появления желтой окраски.

Объем раствора в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой, оставляют стоять 5 мин для развития окраски. Измеряют оптическую плотность раствора по отношению к холостой пробе два раза. Рассчитывают среднее арифметическое значение из полученных значений оптической плотности. Массовую концентрацию общего железа находят по градуировочному графику.

Массовую концентрацию железа в анализируемом растворе, X , мг/л, с учетом разбавления вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 50}{V}$$

где C – концентрация железа, найденная по градуировочному графику, мг/л,

V – объем раствора, взятый для анализа, мл,

50 – объем, до которого разбавлена проба, мл.

Относительное расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать допускаемое расхождение, равное 25 %. Сходимость результатов анализа A , %, вычисляют по формуле:

$$A = \frac{2(X_1 - X_2)}{X_1 + X_2} \cdot 100 \%$$

где X_1 – больший результат из двух параллельных измерений,

X_2 – меньший результат из двух параллельных измерений.

Предел точности (границы допускаемой абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$) вычисляют по формуле:

$$\Delta = 25 \cdot 0,01 \cdot \bar{X}$$

где \bar{X} – среднее арифметическое значение массовой концентрации железа, мг/л.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Результат округляют до двух значащих цифр.

Результат измерения представляют в виде: $\bar{X} \pm \Delta$, %, $P = 0,95$.

Сравнить полученное значение содержания железа в водопроводной воде с величиной ПДК и сделать вывод о соответствии качества воды требованиям СанПиН.

Лабораторная работа № 10

Фотометрический метод определения суммарного содержания аммиака и ионов аммония с реактивом Несслера

Аммиак и ионы аммония относятся к веществам 4 класса опасности. В соответствии с требованиями СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» ПДК аммиака составляет 2,0 мг/л (лимитирующий показатель вредности – токсикологический). По данным ВОЗ содержания аммония не должно превышать 0,5 мг/л. Постоянный приём внутрь воды с повышенным содержанием аммония вызывает хронический ацидоз и изменения в тканях.

Фотометрический метод определения по ГОСТ 33045-2014 «Вода. Методы

определения азотсодержащих веществ» основан на способности аммиака и ионов аммония образовывать со щелочным раствором иодида ртути(I) окрашенные в желтый цвет соединения.

Оборудование: фотоэлектроколориметр, кюветы с длиной оптического слоя 2 см, мерные колбы на 50 и 100 мл, воронки стеклянные, стаканы химические на 50, 100 и 250 мл, пипетки, пипетки Мора на 25 мл, пипетки Пастера, груши резиновые, пипетки, шпатели, марлевые салфетки.

Реактивы: основной стандартный раствор с содержанием ионов аммония 1,00 мг/мл, реактив Несслера, калий-натрий виннокислый 50 %, анализируемый раствор, спирт этиловый, дистиллированная вода.

Ход работы

- 1) Приготовить растворы для проведения анализа.
- 2) Определить оптическую плотность градуировочных и исследуемого растворов.
- 3) Определить содержание ионов аммония в анализируемом растворе.
- 4) Провести обработку результатов анализа.

1) Приготовление рабочего стандартного раствора хлорида аммония.

Рабочий раствор готовят в мерной колбе на 100,0 мл разбавлением основного раствора дистиллированной водой в мерной колбе в 20 раз. В 1 мл содержится 0,05 мг ионов аммония (0,0500 г/л). Применяют свежеприготовленным.

2) Приготовление градуировочных растворов для определения ионов аммония.

В ряд мерных колб вместимостью 50,0 мл вносят рабочий стандартный раствор с массовой концентрацией ионов аммония 0,05 мг/мл в количестве 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 3,0 мл. Затем приливают 1,0 мл 50 % раствора виннокислого калия-натрия, 1,0 мл реактива Несслера, доводят растворы до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор, не содержащий ионов аммония, является холостой пробой. Массовая концентрация ионов аммония в полученных растворах составляет: 0,00; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 и

3,00 мг/л соответственно. Окраска устойчива в течение часа.

Через 10 минут измеряют значения оптической плотности градуировочных растворов в порядке возрастания массовой концентрации ионов аммония по отношению к холостой пробе два раза при длине волны $\lambda = 425$ нм и толщине кюветы 2 см. Для каждого градуировочного раствора рассчитывают среднее арифметическое значение из полученных значений оптической плотности.

Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию ионов аммония, а по оси ординат – соответствующие значения оптической плотности. Данные обрабатывают методом линейной регрессии с построением линии тренда с использованием ПО MS Excel. Значение R^2 (величина достоверности аппроксимации) полученной линейной зависимости оптической плотности раствора от массовой концентрации ионов аммония должно быть не менее 0,9900.

3) Проведение анализа.

Проводят два параллельных определения.

В мерную колбу на 50,0 мл вносят 25,0 мл анализируемой воды, приливают 1,0 мл 50 % раствора виннокислого калия-натрия, 1,0 мл реактива Несслера, доводят раствор до метки дистиллированной водой и перемешивают. Через 10 минут фотометрируют анализируемую пробу в кюветах с толщиной оптического слоя 2 см при длине волны $\lambda = 425$ нм по отношению к холостой пробе. Окраска устойчива 1 час.

Измеряют оптическую плотность раствора два раза, рассчитывают среднее арифметическое значение из полученных значений оптической плотности.

Массовую концентрацию ионов аммония находят по градуировочному графику. Массовую концентрацию ионов аммония в анализируемом растворе, X , мг/л, с учетом разбавления вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 50}{V}$$

где C – концентрация ионов аммония, найденная по градуировочному

графику, мг/л,

V – объем раствора, взятый для анализа, мл,

50 – объем, до которого разбавлена проба, мл.

За результат измерений массовой концентрации ионов аммония принимают среднее арифметическое значение результатов измерений X_1 и X_2 , полученных в условиях повторяемости, при выполнении условия:

$$200|X_1 - X_2| \leq r(X_1 + X_2)$$

где r – значение предела повторяемости по таблице 4.

Таблица 4 – Метрологические характеристики

Диапазон измерений массовой концентрации аммиака и ионов аммония, мг/л	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в условиях повторяемости при $P = 0,95$) r , %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученных в условиях воспроизводимости при $P = 0,95$) R , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при $P = 0,95$) $\pm \delta$, %
От 0,10 до 0,15 вкл.	30	42	30
От 0,15 до 3,0 вкл.	20	28	20
От 3,0 до 300 вкл.	14	20	14

Результат измерений представляют в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/л}, P = 0,95$$

где \bar{X} – среднее значение концентрации, мг/л,

Δ – границы доверительного интервала абсолютной погрешности измерений массовой концентрации ионов аммония при доверительной вероятности $P = 0,95$, мг/л, рассчитываемые по формуле:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{X}$$

где δ – границы доверительного интервала относительной погрешности измерений массовой концентрации ионов аммония по таблице 3, %.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Кондуктометрия является весьма распространённым физико-химическим аналитическим методом, который применяется при заводском контроле (измерение солесодержания котельных вод, регенерация ионообменных смол, контроль процессов очистки воды), в научно-исследовательской работе

(определение константы диссоциации, коэффициента растворимости, константы равновесия химических реакций) и других областях науки и техники.

Кондуктометрический метод анализа основан на изучении зависимости между удельной электрической проводимостью раствора и концентрацией ионов в этом растворе. Электрическая проводимость (W) – электропроводность раствора электролита – является результатом диссоциации растворённого вещества и миграции ионов под действием внешнего источника напряжения. Удельная электрическая проводимость, κ , – это электропроводность 1 см^3 раствора, находящегося между электродами площадью 1 см^2 , расстояние между которыми равно 1 см . Единицей измерения удельной электропроводности является См/см . Удельную электропроводность раствора измеряют в электрохимической ячейке, представляющей собой стеклянный сосуд с кондуктометрическим датчиком.

Метод кондуктометрии может быть реализован в варианте прямой кондуктометрии или кондуктометрического титрования. Метод кондуктометрического титрования основан на использовании химической реакции, в результате которой происходит заметное изменение электропроводности раствора. Так как электропроводность является функцией концентрации, то измерение электропроводности осуществляется в процессе титрования.

Лабораторная работа № 11

Кондуктометрическое определение содержания водорастворимых солей в почве

Сущность метода по ГОСТ 27894.9–88 «Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Метод определения содержания водорастворимых солей» заключается в извлечении солей из торфа и продуктов его переработки дистиллированной водой при соотношении 1:5 (по объему) и последующем определении электропроводности водной вытяжки кондуктометрическим способом.

Оборудование: аналитические весы, теххимические весы, штативы лабораторные с держателями для бюретки, штативы для электродов, кондуктометры, кондуктометрические электроды, колбы мерные на 1 л и 100 мл, колбы конические на 250 мл, пипетки Мора на 20 и 100 мл, бюретки на 100 мл, стаканы на 100 и 250 мл, воронки стеклянные, бюксы, резиновые груши, пипетки градуированные, пипетки Пастера, промывалки, шпатели, фильтры «белая лента».

Реактивы: хлорид калия х.ч., анализируемая почвенная вытяжка, дистиллированная вода.

Ход работы

- 1) Приготовить серию стандартных растворов.
- 2) Собрать установку для кондуктометрического титрования.
- 3) Определить содержание водорастворимых солей в почвенной вытяжке.
- 4) Провести обработку результатов анализа.

1) Приготовление образцового раствора калия хлористого с массовой концентрацией 1,0000 г/л.

Навеску массой $(1,0000 \pm 0,0002)$ г калия хлористого, помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем колбы до метки водой. В 1 мл образцового раствора содержится 1 мг КСl.

2) Приготовление шкалы образцовых растворов и построение градуировочного графика.

В мерные колбы вместимостью 100,0 мл отмеряют из бюретки возрастающие объемы образцового раствора хлористого калия, указанные в таблице 5, доводят объем колбы до метки дистиллированной водой и перемешивают. Получают шкалу образцовых растворов.

Таблица 5 – Данные для приготовления градуировочных растворов

Показатель	Номер мерной колбы вместимостью 100 мл										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Объем образцового раствора КСl мл	1	2	3	4	5	10	20	40	60	80	100
Массовая концентрация КСl в колбе вместимостью 100 мл, г/л	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0

Получают данные для построения градуировочного графика. Для этого переливают содержимое мерных колб с образцовыми растворами в стаканчики вместимостью 100 мл и последовательно, в порядке возрастания концентрации, измеряют электропроводность растворов. Измерения с каждым раствором повторяют не менее трех раз, записывая максимальные показания прибора. При смене растворов датчики промывают дистиллированной водой.

На основании показаний прибора строят градуировочный график с помощью ПО MS Excel, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию образцовых растворов хлористого калия в г/л, а по оси ординат – соответствующие им показания кондуктометра.

2) Проведение анализа.

Проводят два параллельных определения.

Пробу почвенной вытяжки, полученной при соотношении торф:дистиллированная вода 1:5 (80 мл торфа и 400 мл дистиллированной воды), фильтруют через беззольный фильтр. Полученный фильтрат используют для определения электропроводности.

Наливают в стаканчики по 100,0 мл фильтрата и определяют его электропроводность. По градуировочному графику определяют содержание водорастворимых солей в испытуемых фильтратах.

При смене растворов датчики промывают дистиллированной водой.

Массовую концентрацию водорастворимых солей X , г/л, торфа или торфяной продукции вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 1000}{V}$$

где C – массовая концентрация водорастворимых солей в торфе или торфяной продукции, соответствующая на градуировочном графике отсчету на кондуктометре, г/л,

V – объем торфяной продукции, взятый для определения концентрации водорастворимых солей, мл.

За результат определения принимают среднее арифметическое двух

параллельных определений (X_1 , X_2), абсолютное допускаемое расхождение между которыми при доверительной вероятности $P = 0,95$ удовлетворяет условию сходимости:

$$|X_1 - X_2| \leq r$$

где r – норматив сходимости, %, приведен в таблице 6.

Таблица 6 – Метрологические характеристики

Массовая концентрация водорастворимых солей, г/л	Абсолютное допускаемое расхождение, г/л
Менее 1,00	0,10
От 1,00 до 3,00	0,15
Свыше 3,00	0,20

Результат определения округляют до второго десятичного знака.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Потенциометрические методы основаны на зависимости равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона и измерении электродвижущих сил (ЭДС): $ЭДС = \varphi_1 - \varphi_2$, где φ_1 и φ_2 – потенциалы окислителя и восстановителя. В потенциометрии измеряют разность потенциалов между индикаторным электродом (измерительным электродом), потенциал которого изменяется в зависимости от концентрации иона в растворе, и электродом сравнения (стандартным электродом), имеющим постоянный потенциал. Индикаторный электрод должен быстро и необратимо реагировать на изменение концентрации определяемого иона.

Потенциометрические методы анализа подразделяются на прямую потенциометрию (ионометрию) и потенциометрическое титрование. Ионометрия основана на прямом нахождении активностей или концентраций иона по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу соответствующего электрода. Частным случаем прямой потенциометрии является рН-метрия. При потенциометрическом титровании происходит изменение потенциала индикаторного электрода в процессе химического взаимодействия, точку эквивалентности определяют по резкому изменению (скачку) потенциала вблизи точки эквивалентности.

Лабораторная работа № 12

Определение свободной и общей щелочности, массовых концентраций карбонат- и гидрокарбонат-ионов в воде потенциометрическим методом

Свободную и общую щелочность определяют потенциометрическим титрованием раствором соляной кислоты аликвоты пробы до значений рН, равных $(8,30 \pm 0,05)$ и $(4,50 \pm 0,05)$, соответственно. Массовую концентрацию карбонат- и гидрокарбонат-ионов определяют расчетным методом по результатам измерений общей и свободной щелочности.

Оборудование: аналитические весы, штативы лабораторные с держателями для бюретки, штативы для электродов, мешалки магнитные с якорями, рН-метры, электроды комбинированные, бюретки 25 мл, мерные колбы на 100 мл, конические колбы для титрования на 100 мл, стаканы на 100, 150 и 250 мл, воронки стеклянные, бюксы, резиновые груши, пипетки градуированные, пипетки Мора на 10 и 100 мл, пипетки Пастера, промывалки, шпатели, фильтры.

Реактивы: соляная кислота 0,1 н, карбонат натрия х.ч., метиловый оранжевый (индикатор) раствор 0,1 %, буферные растворы рН = 4,01 и 6,86, анализируемая вода, дистиллированная вода.

Ход работы

- 1) Проверить настройки рН-метра по буферным растворам.
- 2) Установить коэффициент поправки раствора соляной кислоты 0,1 н по карбонату натрия.
- 3) Собрать установку для потенциометрического титрования.
- 4) Определить содержание свободной и общей щелочности, гидрокарбонат– и карбонат–ионов.
- 5) Провести обработку результатов анализа.

1) **Приготовление раствора карбоната натрия.**

В мерную колбу вместимостью 100,0 мл помещают навеску карбоната натрия массой $(0,5300 \pm 0,0002)$ г. В колбу добавляют небольшое количество дистиллированной воды до полного растворения соли, доводят объем раствора

до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения раствора не более двух дней.

2) Установление коэффициента поправки раствора соляной кислоты 0,1 н по карбонату натрия.

10,0 мл раствора карбоната натрия помещают в коническую колбу, добавляют 2–3 капли раствора индикатора метилового оранжевого и титруют из бюретки раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски раствора в оранжево-розовую.

Коэффициент поправки вычисляют по формуле:

$$K = \frac{10}{V}$$

V – объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, мл,

Проводят три параллельных определения. Коэффициент поправки вычисляют с точностью до четвертого десятичного знака по каждому титрованию. Расхождение между максимальным и минимальным значениями коэффициента не должно превышать 0,001. Из вычисленных значений берут среднее арифметическое значение, которое должно быть в пределах 0,9500–1,0500.

3) Подготовка рН-метра.

Проверяют работоспособность рН-метра по двум буферным растворам 4,01 и 6,86 в соответствии с инструкцией производителя оборудования.

Результат проверки должен удовлетворять условию:

$$|\bar{C} - C_0| \leq 0,05$$

где C_0 – аттестованное значение буферного раствора,

\bar{C} – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, C_1 и C_2 , расхождение между которыми удовлетворяет условию:

$$|C_1 - C_2| \leq 0,05$$

где 0,05 – норматив сходимости результатов определений рН буферного раствора.

4) Проведение анализа.

Проводят два параллельных определения.

Определение свободной щелочности анализируемой пробы.

В стакан вместимостью 150 мл помещают 100,0 мл (V1) пробы анализируемой воды, помещают его на магнитную мешалку, опускают в стакан магнитный якорь и универсальный электрод рН-метра так, чтобы рабочая часть электрода была погружена в раствор. Заливочное отверстие электрода должно быть открыто. Включают мешалку и измеряют исходное значение рН анализируемой пробы воды. Опускают носик бюретки как можно ближе к поверхности раствора и титруют при постоянном перемешивании раствором соляной кислоты до достижения рН $8,30 \pm 0,05$. Регистрируют объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование (V2).

Определение общей щелочности анализируемой пробы.

После определения свободной щелочности продолжают титрование анализируемой пробы тем же раствором соляной кислоты и титруют до достижения рН $4,50 \pm 0,05$. При этом в конце титрования раствор соляной кислоты добавляют медленно с выдержкой не менее 30 с после прибавления порции раствора соляной кислоты до установления стабильных показаний рН-метра. Регистрируют объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование (V3).

Свободную щелочность $\text{Щ}_\text{с}$ и общую щелочность $\text{Щ}_\text{о}$, ммоль/л, вычисляют по формулам:

$$\text{Щ}_\text{с} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot K \cdot V2 \cdot 1000}{V1}$$

$$\text{Щ}_\text{о} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot K \cdot V3 \cdot 1000}{V1}$$

где $C(\text{HCl})$ – нормальная концентрация раствора соляной кислоты, моль/л,

K – коэффициент поправки к раствору соляной кислоты,

$V2$ – объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование свободной щелочности, мл,

V_3 – объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование общей щелочности, мл,

V_1 – объем анализируемой пробы, мл.

За результат измерений свободной щелочности $Щ_с$, ммоль/л, и общей щелочности $Щ_о$, ммоль/л, принимают среднее арифметическое значение из результатов двух параллельных определений ($Щ_1$, $Щ_2$), удовлетворяющих условию сходимости:

$$|Щ_1 - Щ_2| \leq r \cdot \overline{Щ} \cdot 0,01$$

где r – норматив сходимости, %, приведен в таблице 7.

Таблица 7 – Метрологические характеристики

Диапазон измерений щелочности, ммоль/л	Норматив сходимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений при $P = 0,95$) r , %	Показатель точности (границы допускаемой относительной погрешности) $\pm \delta$, %
От 2,0 до 10,0 вкл.	17	25
Свыше 10,0 до 15,0 вкл.	11	15

Результат вычислений представляют в виде:

$$(Щ \pm \Delta) \text{ ммоль/л, } P = 0,95, n = 2$$

где Δ – абсолютное значение погрешности измерений щелочности, вычисляют по формуле: $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot Щ$, где δ – границы допускаемой относительной погрешности измерений по таблице 7, %.

Рассчитывают содержание компонентов, ммоль/л, обуславливающих щелочность, по формулам:

$$C(CO_3^{2-}) = \frac{C(HCl) \cdot K \cdot 2(V_3 - V_2) \cdot 1000}{V_1}$$

$$C(HCO_3^-) = \frac{C(HCl) \cdot K \cdot (V_3 - 2V_2) \cdot 1000}{V_1}$$

$$C(OH^-) = \frac{C(HCl) \cdot K \cdot V_2 \cdot 1000}{V_1}$$

Массовое содержание m , мг/л, любого компонента в пробе рассчитывают из величины концентрации, ммоль/л, с учетом молярной массы эквивалента:

$$m_i = C_i \cdot M_{\text{Э}i}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

К главе 1.

1. Что такое химический анализ, каковы его задачи и классификация?
2. Какие методы применяют в анализе веществ и чем они характеризуются?
3. Каковы основные требования, предъявляемые к аналитическим методам, реакциям и реагентам?
4. Что такое предел обнаружения, чувствительность и избирательность?
5. Как классифицируются ошибки в химическом анализе и каковы пути их преодоления?

К главе 2.

1. Какие существуют способы выражения концентраций растворов?
2. Как можно определить концентрацию раствора по его плотности?
3. Каково устройство и принцип использования ареометра?
4. В чем особенности приготовления растворов процентной концентрации?
5. В чем особенности приготовления растворов молярной и эквивалентной концентраций?
6. Каковы принципы взвешивания на технических и аналитических весах?

К главе 3.

1. В чем сущность титриметрического метода анализа?
2. На какие виды классифицируется титриметрический метод анализа?
3. Что такое титрование, титрант, титр?
4. Какими способами можно приготовить растворы с известной концентрацией?
5. Что такое точка эквивалентности?
6. Какие методы используют для фиксирования точки эквивалентности?
7. Что такое кривые титрования и для чего они используются?
8. В чем особенность кислотно-основного и комплексонометрического видов титрования?

9. Какова методика проведения титрования?
10. Каковы достоинства и недостатки титриметрического метода?

К главе 4.

1. В чем сущность хроматографического метода анализа?
2. Как классифицируются методы хроматографии?
3. В чем сущность и методика проведения бумажной хроматографии?
4. В чем сущность и методика проведения колоночной ионообменной хроматографии?
5. Что такое ионообменники?

К главе 5.

1. В чем сущность фотометрических методов анализа?
2. В какой области спектра проводятся измерения в фотометрии?
3. Сформулировать закон Бугера-Ламберта-Бера. Какие существуют отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера?
4. Чем определяется выбор оптического прибора и длины кюветы для измерения оптической плотности раствора?
5. Какова зависимость оптической плотности и пропускания от концентрации вещества?
6. Как строится калибровочный график в фотоэлектроколориметрии?
7. Где применяются спектральные методы анализа?

К главе 6.

1. В чем сущность кондуктометрического метода анализа?
2. Для чего предназначены кондуктометры?
3. От каких факторов зависит подвижность иона в растворе?
4. Каковы достоинства кондуктометрического титрования?
5. Как определить точку эквивалентности в кондуктометрическом титровании?

К главе 7.

1. В чем сущность потенциметрического метода анализа?
2. Какого рода определения можно проводить с помощью

потенциометрического анализа?

3. Каковы функции, свойства и устройство измерительного и стандартного электродов?

4. Что представляет собой универсальный электрод?

5. Каковы правила работы с электродами?

6. Как происходит подготовка рН-метра к работе? Что такое буферные растворы и какова их роль в рН-метрии?

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНЫ ТРУДА

1 Общие требования охраны труда.

Обучающиеся обязаны знать и выполнять требования охраны труда. Виновные в нарушении требований безопасности по охране труда привлекаются к административной ответственности, если допущенные нарушения не влекут за собой более строгого наказания. Нарушение правил охраны труда и правил пожарной безопасности влечет за собой временное или полное отстранение от работы. Запрещается находиться в лаборатории посторонним лицам.

1.1 К выполнению лабораторных работ допускаются обучающиеся:

- прошедшие инструктаж по охране труда;
- имеющие необходимые навыки работы с реактивами, химической посудой, оборудованием;
- не имеющие противопоказаний к выполнению работ по состоянию здоровья.

1.2 Во время нахождения в лаборатории и в процессе выполнения лабораторных работ обучающиеся обязаны:

- строго соблюдать инструкции по охране труда и технике безопасности;
- соблюдать личную гигиену;
- выполнять только те работы, которые поручены;
- использовать оборудование, приборы и расходные материалы только по прямому назначению;
- содержать свое рабочее место в чистоте и порядке;
- принимать пищу в строго отведенных местах;
- использовать средства индивидуальной защиты (СИЗ): халат, защитные очки, шапочка, химически стойкие резиновые перчатки.

1.3 Обучающиеся для выполнения заданий самостоятельно используют инструменты, оборудование: химическая посуда мерная, химическая посуда общего назначения, химическая посуда специального назначения, термометр, штатив, весы аналитические, весы технические, электрические нагревательные

приборы, спектрофотометр, рН-метр, магнитная мешалка.

1.4 При выполнении лабораторных работ на обучающихся могут воздействовать вредные и (или) опасные факторы.

Физические: режущие и колющие предметы, недостаточная освещенность рабочей зоны, горячие поверхности, электрическое напряжение, повышенная или пониженная температура воздуха рабочей зоны, повышенный уровень шума на рабочем месте.

Химические: агрессивные и токсические вещества, способные вызвать отравления и ожоги.

Психологические: чрезмерное напряжение внимания, усиленная нагрузка на зрение, постоянное использование СИЗ (очки, перчатки).

1.5 Для маркировки химических реактивов при наличии огнеопасных, ядовитых и взрывоопасных свойств используются обозначения в соответствии с ГОСТ 12.4.026-2015 «Система стандартов безопасности труда. Цвета сигнальные, знаки безопасности и разметка сигнальная». При этом на таре должна быть дополнительная (ниже основной) этикетка с надписью: «Огнеопасно» (красная), «Яд» (желтая), «Взрывоопасно» (голубая), «Беречь от воды» (зеленая).

Также для привлечения внимания используют следующие знаки:



Пожароопасно

Взрывоопасно

Пожароопасно

Едкое

Ядовитое

ЛВЖ

Окислитель

вещество

вещество

1.6 При несчастном случае пострадавший или очевидец несчастного случая обязан немедленно сообщить о случившемся преподавателю.

В лаборатории должна находиться аптечка первой помощи, укомплектованная изделиями медицинского назначения.

1.7 Ознакомление с правилами ОТ и ТБ регистрируется в журнале.

2 Требования безопасности перед началом работы.

Убедиться в исправности оборудования, приспособлений и инструментов, ограждений, сигнализации, блокировочных устройств и освещения, наличии на рабочем месте необходимых материалов, приборов в соответствии с рабочей инструкцией по данному рабочему месту или данному виду работ;

Надеть спецодежду, привести в готовность средства защиты;

Включить вентиляцию при проведении работ.

2.1 Надеть необходимые средства защиты, волосы должны быть убраны под головной убор, манжеты застегнуты.

2.2 Подготовить рабочее место:

- проверить исправность приборов на рабочем месте и наличие четких надписей на бутылках и склянках с реактивами;

- проверить наличие и целостность стеклянной посуды, бюреток, пипеток, исправность электроприборов и их заземление, состояние титровальных столов, достаточность реактивов и реагентов;

- проверить освещение рабочего места;

- включить вытяжную вентиляцию.

2.3 Изучить содержание и порядок проведения работы, а также безопасные приемы ее выполнения.

2.4 Изучить инструкции работы на приборах.

2.5 Запрещается приступать к выполнению работы при обнаружении неисправности инструмента или оборудования. О замеченных недостатках и неисправностях немедленно сообщить преподавателю и до устранения неполадок к выполнению работы не приступать.

3 Требования охраны труда во время работы.

3.1 При выполнении лабораторных работ необходимо:

- находиться на своих рабочих местах, все перемещения, не связанные с выполнением работ, запрещены;

- быть внимательным, не отвлекаться посторонними разговорами и делами, не отвлекать других обучающихся;

- соблюдать правила эксплуатации оборудования, механизмов и инструментов, не подвергать их механическим ударам, не допускать падений;
- поддерживать порядок и чистоту на рабочем месте;
- рабочий инструмент располагать таким образом, чтобы исключалась возможность его скатывания и падения;
- выполнять работу только исправным инструментом;
- работать с вредными, агрессивными и токсичными веществами только в вытяжном шкафу;
- слив отработанных реактивов производить в строго отведённое место;
- хранить жидкости только в исправной таре;
- пролитая жидкость должна быть немедленно убрана.

3.2 При работе с изделиями из стекла необходимо:

- использовать целую посуду, без трещин и загрязнений;
- для нагревания использовать термостойкую посуду;
- исключить применение физической силы при работе со стеклянными деталями;
- при переносе сосудов с горячей жидкостью пользоваться салфеткой или тканевыми перчатками.
- при мытье посуды щетками (ершами) следует направлять дно сосуда только от себя или вниз;
- осколки разбитой посуды убирать только с помощью щетки и совка, но ни в коем случае не руками;

3.3 При работе с нагревательными электроприборами необходимо:

- проверить плиту, розетку, шнур, вилку на наличие повреждений; не использовать поврежденное оборудование;
- использовать средства индивидуальной защиты от разбрызгивания и испарения жидкостей, выбросов, испарения токсичных или взрывоопасных газов;
- не прикасаться к нагревательной поверхности;
- не нагревать легковоспламеняющиеся и взрывоопасные вещества.

3.4 При работе с аналитическим оборудованием:

- проводить работы в соответствии с инструкцией к прибору;
- проводить работы только на исправном оборудовании, в случае обнаружения неисправностей сообщить преподавателю;
- использовать оборудование по назначению;
- содержать оборудование в чистоте.

3.5 Правила работы с кислотами и щелочами, аммиаком и их концентрированными растворами.

Концентрированные кислоты: серная, соляная, азотная, уксусная, концентрированный раствор аммиака, растворимые щелочи и их концентрированные растворы относятся к группе сильнодействующих веществ.

- при работе с этими веществами обязательно пользоваться очками и резиновыми перчатками;

- хранить концентрированные кислоты в небольших количествах в толстостенных сосудах объемом до 2 литров, с указанием на этикетке названия кислоты и ее концентрации;

- работать с кислотами и щелочами только на столах со специальным покрытием;

- растворы кислот и щелочей нельзя выливать в раковины;

- при разбавлении концентрированной кислоты следует вливать кислоту в воду порциями и слегка перемешивать;

- с концентрированными растворами аммиака работать следует только в вытяжном шкафу.

- при работе с гидроксидом натрия брать вещество только с помощью шпателя, разводить при перемешивании, беречь глаза и руки;

- при попадании гидроксида натрия на кожу рук, промыть водой и нейтрализовать 2 % раствором борной или уксусной кислоты;

- при попадании на руки кислоты, промыть большим количеством воды и обработать 2 % раствором соды.

4 Требования охраны труда по окончании работы.

По окончании работ необходимо:

- привести в безопасное состояние оборудование, приспособления, инструмент таким образом, чтобы не могло возникнуть движения их частей, и они не оставались в горячем состоянии;
- убрать рабочее место, приборы, приспособления, инструмент;
- отходы и мусор убрать в специально отведенное место;
- необходимо вымыть руки с мылом.

5. Требования охраны труда в аварийных ситуациях

5.1 При обнаружении неисправности в работе электрических устройств, находящихся под напряжением (повышенном их нагреве, появления искрения, запаха гари, задымления и т.д.), следует немедленно сообщить о случившемся преподавателю. Выполнение работы продолжить только после устранения возникшей неисправности.

5.2 В случае возникновения у обучающегося плохого самочувствия или получения травмы сообщить об этом преподавателю.

5.3 При поражении электрическим током немедленно отключить электросеть, оказать первую помощь (самопомощь) пострадавшему, сообщить преподавателю, при необходимости обратиться к врачу.

5.4 При несчастном случае или внезапном заболевании необходимо в первую очередь отключить питание электрооборудования, сообщить о случившемся преподавателю, принять мероприятия по оказанию первой помощи пострадавшим, вызвать скорую медицинскую помощь, при необходимости отправить пострадавшего в ближайшее лечебное учреждение.

5.5 При возникновении пожара необходимо немедленно оповестить преподавателя. При последующем развитии событий следует руководствоваться указаниями преподавателя. Приложить усилия для исключения состояния страха и паники.

При обнаружении очага возгорания в лаборатории необходимо любым возможным способом постараться загасить пламя в начальный момент с обязательным соблюдением мер личной безопасности.

При возгорании одежды попытаться сбросить ее. Если это сделать не удастся, упасть на пол и, перекатываясь, сбить пламя; необходимо накрыть горящую одежду куском плотной ткани, облиться водой, запрещается бежать – бег только усилит интенсивность горения.

В загоревшемся помещении не следует дожидаться, пока приблизится пламя. Основная опасность пожара для человека – дым. При наступлении признаков удушья лечь на пол и как можно быстрее ползти в сторону эвакуационного выхода.

5.6 При обнаружении взрывоопасного или подозрительного предмета не подходите близко к нему, предупредите о возможной опасности преподавателя или обслуживающий персонал.

При происшествии взрыва необходимо действовать по указанию преподавателя, при передвижении соблюдайте осторожность, не трогайте поврежденные конструкции, оголившиеся электрические провода. В разрушенном или поврежденном помещении не следует пользоваться открытым огнем (спичками, зажигалками и т.п.).

ИНСТРУКЦИИ ПО РАБОТЕ С ОБОРУДОВАНИЕМ

ИНСТРУКЦИЯ ПО РАБОТЕ НА рН-МЕТРЕ «АНИОН 4100»

Диапазон измерений рН от 0 до 14. Воспроизводящая способность $\pm 0,01$ рН. Точность при измерении $\pm 0,02$. Панель клавиатуры рН-метра «АНИОН 4100» приведена на рисунке 1.



Рисунок 1 – Панель управления рН-метра / кондуктометра «АНИОН 4100»

Порядок работы на приборе

1. Включить аппарат в сеть с напряжением 220 В, нажатием кнопки ВКЛ/ВЫКЛ на клавиатуре прибора. Индикаторный (цифровой) дисплей прибора сразу засветится.

2. Управление работой приборов осуществляется с помощью клавиатуры и индикатора.

Кнопки клавиатуры:

ВКЛ/ВЫКЛ – кнопка включения-выключения прибора;

РЕЖИМ – кнопка включения главного меню – меню выбора устройств, отличающихся друг от друга методом измерения;

ОТМЕНА – кнопка выхода из любого режима, возврата к предыдущему состоянию;

ИЗМЕРЕНИЕ – кнопка перехода в режим наблюдения измеряемых параметров;

ВВОД – кнопка ввода-вывода данных, подтверждения режимов;

←↑↓→ – кнопки управления движением маркера экрана;

ПОДСВЕТКА – кнопка включения - выключения подсветки индикатора.

3. Нажать кнопку РЕЖИМ, выбрать с помощью стрелок ↑↓ рН-МЕТР, нажать кнопку ВВОД.

4. Подготовить два буферных раствора для проверки настроек рН-метра: первый с рН = 6,86 и второй с рН = 4,01.

5. Ополоснуть универсальный электрод дистиллированной водой и высушить фильтровальной бумагой.

6. Наполнить химические стаканы на 100 мл буферными растворами до объема примерно 60-70 мл, при котором погруженный электрод не должен касаться стенок и дна стакана, а мениск жидкости не должен сильно превышать положения диафрагмы электрода. Заливное отверстие электрода во время измерений должно быть открыто.

7. Поместить электрод в буферный раствор с рН = 6,86, подождать 30 секунд для согласования электрода с раствором и выравнивания температуры. Нажать кнопку ИЗМЕРЕНИЕ. На дисплее должно появиться соответствующее значение рН.

8. Нажать кнопку ОТМЕНА, извлечь электрод из раствора, ополоснуть его дистиллированной водой и высушить фильтровальной бумагой.

Внимание! Все операции с электродами, извлечение из раствора, промывание, высушивание можно производить только в режиме ОТМЕНА!

9. Повторить процедуру со вторым буферным раствором, рН = 4,01.

10. При корректном измерении величины рН буферных растворов можно переходить к проведению испытаний.

11. После окончания работы извлечь электрод из раствора, тщательно ополоснуть его дистиллированной водой, закрыть заливочное отверстие и поместить электрод в стакан с дистиллированной водой.

12. Отключить аппарат от сети нажатием кнопки ВКЛ/ВЫКЛ на клавиатуре прибора.

ИНСТРУКЦИЯ ПО РАБОТЕ НА КОНДУКТОМЕТРЕ «АНИОН 4100»

В основу измерения удельной электрической проводимости (УЭП) растворов положен принцип измерения проводимости раствора в ячейке Кольрауша и автоматического умножения результатов измерений на постоянную ячейки: $\gamma = K \cdot G$, где γ – удельная электрическая проводимость, мСм/см; K – константа датчика; G – проводимость раствора.

Панель клавиатуры кондуктометра «АНИОН 4100» приведена на рисунке 2.

Порядок работы на приборе

1. Включить аппарат в сеть с напряжением 220 В, нажатием кнопки ВКЛ/ВЫКЛ на клавиатуре прибора. Индикаторный (цифровой) дисплей прибора сразу засветится.

2. Нажать кнопку РЕЖИМ, выбрать с помощью стрелок \updownarrow КОНДУКТОМЕТР, нажать кнопку ВВОД.

3. Перед измерениями, а также при переносе из одного раствора в другой, обязательно промывать датчик дистиллированной водой и осушать фильтровальной бумагой.

4. Погрузить датчик в анализируемый раствор так, чтобы полностью закрыть кондуктометрическую ячейку, а расстояние между корпусом датчика и стенками сосуда было не менее 1 см.

5. Подождать 30 секунд для установления равновесия и считать показания прибора.

6. После окончания измерения нажать клавишу ВКЛ/ВЫКЛ, датчик вынуть из раствора, тщательно промыть дистиллированной водой и высушить фильтровальной бумагой.

ИНСТРУКЦИЯ ПО РАБОТЕ НА ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРЕ

ЗОМЗ КФК-3-01

Фотометр КФК-3-01 используют для определения величины оптической плотности, коэффициента пропускания воды, других жидких веществ, растворов в рабочем спектральном интервале от 315 до 990 нм. Внешний вид фотоэлектрocolориметра ЗОМЗ КФК-3-01 приведен на рисунке 2.



Рисунок 2 – Внешний вид фотоэлектроколориметра ЗОМЗ КФК-3-01.

1 – корпус, 2 – ручка настройки длины волны, 3 – табло, 4 – кюветодержатель, 5 – крышка кюветного отделения, 6 – рукоятка кюветодержателя, 7 – клавиша выбора режима, 8 – клавиша градуировки

Порядок работы на приборе

1. Включить фотометр в сеть 220 В, включить тумблер СЕТЬ на задней панели корпуса (1).

2. Подготовка фотометра к работе осуществляется в автоматическом режиме. Через 10 мин фотометр выдаст звуковой сигнал готовности к работе и надпись ГОТОВ К РАБОТЕ. ВВЕДИТЕ РЕЖИМ.

3. Установить ручкой (2) длину волны, на которой производится измерение. Длина волны высветится на верхнем световом табло (3).

4. Выбрать режим измерений и провести настройку прибора. Для этого в дальнейшем гнездо кюветодержателя (4) поместить кювету с дистиллированной водой или нулевым раствором. Закрыть крышку кюветного отделения (5) и сдвинуть рукоятку кюветодержателя (6) до щелчка на себя. На клавиатуре последовательным нажатием клавиши D (7) установить режим измерения ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ и нажатием клавиши # (решетка) (8) дождаться надписи на табло (3) ИЗМЕРЕНИЕ A = 0,000. Если значение 0,000

отобразилось с большим отклонением, то повторно нажать клавишу #.

5. Установить в ближнее гнездо кюветодержателя (4) кювету с анализируемым раствором. Закрывать крышку кюветного отделения (5) и сдвинуть рукоятку кюветодержателя (6) до щелчка от себя. На табло (3) отобразится значение оптической плотности фотометрируемого раствора. Аналогично провести измерения всех анализируемых растворов в порядке возрастания их концентрации.

5. После окончания работы вынуть обе кюветы из кюветодержателя, закрыть крышку кюветного отделения и отключить прибор от сети.

6. При наполнении кювет стандартными или исследуемыми растворами необходимо сначала ополоснуть кювету этим же раствором, а затем снова наполнить кювету этим же раствором не ниже уровня риски, протереть аккуратно стенки кювет марлевыми салфетками; при необходимости закрыть специальной крышкой кювету.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ РЕАКТИВОВ

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ИНДИКАТОРОВ

1) Метилоранжевый раствор 0,1 %.

0,1 г индикатора растворяют в 80,0 мл горячей воды и после охлаждения доводят объем раствора водой до 100,0 мл.

2) Метилорозовый спиртовой раствор 0,1 %.

0,1 г индикатора растворяют при нагревании на водяной бане в 100,0 мл этилового спирта.

3) Фенолфталеин спиртовой раствор 0,1 %.

а) 1,0 г индикатора растворяют в 80,0 мл этилового спирта и доводят объем раствора водой до 100,0 мл; б) 10,0 мл раствора индикатора с массовой долей 1 % разбавляют до 100,0 мл раствором этилового спирта с массовой долей 50 %.

4) Эриохром черный Т, индикаторная смесь.

1,0 г индикатора растирают в ступке с 100,0 г хлористого натрия или хлористого калия.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ИЗ ФИКСАНАЛА

1) Соляная кислота 0,1000 н, гидроксид натрия 0,1000 н.

В мерную колбу на 1000,0 мл наливают 200–300 мл дистиллированной воды, количественно переносят содержимое фиксаля, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

2) Магний сернокислый молярной концентрации 25 ммоль/л, оксалат натрия 0,0500 н.

В мерную колбу на 2000,0 мл наливают 200–300 мл дистиллированной воды, количественно переносят содержимое фиксаля, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

3) Калия перманганат, 0,0500 н.

В мерную колбу на 2000,0 мл наливают 200–300 мл дистиллированной воды, количественно переносят содержимое фиксаля, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Затем полученный раствор выдерживают на водяной бане при температуре 90–95 °С в течение 2 часов,

после чего охлаждают до комнатной температуры и выдерживают в темном месте не менее 2 суток. Затем раствор фильтруют и сливают в емкость из темного стекла.

ИЛИ

В мерную колбу на 1000,0 мл наливают 200–300 мл дистиллированной воды, растворяют навеску $(3,2 \pm 0,1)$ г перманганата калия, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и выполняют действия, как описано выше.

4) Тиосульфат натрия 0,0200 н.

В мерную колбу на 500 мл наливают 100–200 мл дистиллированной воды, количественно переносят содержимое фиксанала, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Затем отбирают 50 мл полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и доводят объем дистиллированной водой до метки.

5) Буферные растворы рН = 4,01 и 6,86.

В мерную колбу на 1000,0 мл наливают 200–300 мл дистиллированной воды, количественно переносят содержимое фиксанала для рН-метрии с соответствующим значением рН, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

1) Анализируемый раствор жесткой воды.

Раствор сульфата магния с концентрацией 25 ммоль/л, приготовленный из фиксанала, разбавить водой в 10 раз. В мерную колбу на 2000,0 мл наливают 200,0 мл раствора, доводят дистиллированной водой до метки.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

1) Серная кислота 2 н.

В мерной колбе на 500,0 мл, наполовину заполненной дистиллированной водой, осторожно растворяют 27,8 мл концентрированной серной кислоты. Доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7

1) Раствор крахмала 0,5 %.

Навеску крахмала массой 0,5 г размешивают в 10,0 мл воды до получения однородной кашицы, смесь медленно вливают при перемешивании в 90,0 мл кипящей воды и кипятят в течение 2-3 мин, охлаждают. Раствор применяют свежеприготовленным.

2) Марганца сульфат 20 %.

Навеску 210 г $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или 260 г $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или 290 г $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 300–350 мл дистиллированной воды, фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 мл и доливают дистиллированной водой до метки.

3) Соляная кислота 2:1.

К 170 мл дистиллированной воды осторожно добавляют 340 мл концентрированной соляной кислоты.

4) Щелочной раствор иодида калия.

Навеску 15 г иодида калия растворяют в 20 мл дистиллированной воды, а навеску 50 г гидроксида натрия – в 50 мл дистиллированной воды. Полученные растворы смешивают в мерной колбе вместимостью 100 мл и доводят объем дистиллированной водой до метки. При наличии мути раствор фильтруют. Хранят в склянке из темного стекла.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8

1) Соляная кислота 2 н.

В мерной колбе на 1000,0 мл, наполовину заполненной дистиллированной водой, осторожно растворяют 170 мл концентрированной соляной кислоты. Доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9

1) Основной стандартный раствор железо-аммонийных квасцов с содержанием железа 0,1 мг/мл.

В мерной колбе вместимостью 500,0 мл в дистиллированной воде растворяют 0,4318 г железоаммонийных квасцов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ или 0,4505 г железокалиевых квасцов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. После

растворения добавляют 3 мл концентрированной соляной кислоты и доводят объем до метки дистиллированной водой.

2) Сульфосалициловая кислота 20 %.

В химическом стакане растворяют 40,0 г сульфосалициловой кислоты в 160,0 мл дистиллированной воды.

3) Анализируемый раствор железо-аммонийных квасцов.

В мерную колбу на 200,0 мл наливают 10,0 мл основного раствора с концентрацией 0,1 мг/мл, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10

1) Основной стандартный раствор с содержанием ионов аммония 1,00 мг/мл.

В мерную колбу вместимостью 1000,0 мл вносят 2,9650 г хлорида аммония, предварительно высушенного до постоянной массы при температуре от 100 °С до 105 °С, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят до метки водой и перемешивают. Срок хранения раствора в емкости из темного стекла не более 1 года. Раствор пригоден к использованию, если нет помутнения, хлопьев, осадка.

2) Реактив Несслера.

В 5,0 мл дистиллированной воды растворяют 2,5 г иодида калия, прибавляют 3,5 г иодида ртути(II) и перемешивают до полного растворения. Объем полученного раствора доливают водой до 30,0 мл, прибавляют 70,0 мл 10 % раствора гидроксида натрия и выдерживают в течение 2-3 суток. Прозрачный раствор отделяют от осадка декантацией. Раствор реактива хранят в темном месте.

3) Калий-натрий виннокислый 50 %.

В мерной колбе вместимостью 100,0 мл, наполовину заполненной горячей дистиллированной водой, растворяют 50,0 г виннокислого калия-натрия, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Затем прибавляют 0,5–1,0 мл реактива Несслера. После осветления раствор не должен содержать

ион аммония (отсутствие окраски), в противном случае прибавляют еще 0,5 мл реактива Несслера. Срок хранения раствора не более 6 месяцев.

4) Анализируемый раствор хлорида аммония.

В мерную колбу на 500,0 мл помещают 1,0 мл основного раствора с концентрацией ионов аммония 1,00 мг/мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 11

1) Анализируемая почвенная вытяжка.

С помощью мерной емкости отбирают 80 мл торфяной продукции, помещают в колбу на 750,0 мл, приливают 400,0 мл дистиллированной воды и оставляют настаиваться 18–20 часов (или встряхивают на ротаторе 2 часа).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 12

1) Соляная кислота 0,1 н.

В мерную колбу на 1000,0 мл наливают 200–300 мл дистиллированной воды, прибавляют 8,6 мл концентрированной соляной кислоты (36 %), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

2) Анализируемый раствор.

В мерной колбе на 1000,0 мл растворяют в 100–200 мл дистиллированной воды 0,20 г гидроксида натрия и 0,53 г карбоната натрия, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Топалова, О.В. Химия окружающей среды. / О.В. Топалова, Л.А. Пимнева. – СПб.: Лань, 2021. – 160 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/167346>.
2. Медведева С.А. Физико-химические процессы в техносфере: учебное пособие / С.А. Медведева, С.С. Тимофеева. – М.: Инфра-Инженерия, 2020. – 224 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/98399>.
3. Никитина, Н.Г. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учебник и практикум для академического бакалавриата / Н.Г. Никитина, А.Г. Борисов, Т.И. Хаханина. – М.: Издательство Юрайт, 2020. – 394 с. – Режим доступа: <https://urait.ru/bcode/449690>.
4. Зенкевич И.Г. Аналитическая химия. Химический анализ: учебник для вузов / И.Г. Зенкевич, С.С. Ермаков, Л.А. Карцова [и др.]. – Санкт-Петербург: Лань, 2022. – 444 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/187755>.
5. Апарнев А.И. Аналитическая химия: учебное пособие / А.И. Апарнев, Т.П. Александрова, А.А. Казакова, О.В. Карунина. – Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2015. – 92 с. Режим доступа: <https://www.iprbookshop.ru/91705>.
6. Егоров, В.В. Экологическая химия: учебное пособие. – СПб.: Лань, 2021. – 184 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/167345>.
7. Дмитренко, В.П. Экологический мониторинг техносферы: учебное пособие / В.П. Дмитренко, Е.В. Сотникова, А.В. Черняев. СПб.: Лань, 2021. – 368 с. – Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/168443>.
8. Покровская Е.Н. Физическая химия. Химия атмосферы: учебное пособие / Покровская Е.Н., Бельцова Т.Г. – М.: Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2015. – 109 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/27956>.
9. Исидоров В.А. Экологическая химия: учебное пособие для вузов / В.А. Исидоров. – Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2016. – 304 с. Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/49802>.

10. Трифонов, К.И. Физико-химические процессы в техносфере: учеб.: рек. Мин. обр. РФ / К.И. Трифонов, В.А. Девисилов. – М.: ФОРУМ: ИНФРА – М, 2007. – 240 с.
11. Голдовская, Л.Ф. Химия окружающей среды: учеб. / Л.Ф. Голдовская. – М.: Мир, 2005. – 296 с.
12. Хентов, В.Я. Химия окружающей среды для технических вузов: учеб. пособие: рек. Рос. Акад. Естествознания / В.Я. Хентов. – Ростов н/Д: Феникс, 2005. – 142 с.
13. Биненко В.И. Физико-химические методы и приборы контроля окружающей среды: лабораторный практикум / В.И. Биненко, С.В. Петров. – Санкт-Петербург: Российский государственный гидрометеорологический университет, 2008. – 112 с. Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/17979>.

Составитель:

Родина Татьяна Андреевна,

профессор кафедры химии и химической технологии АмГУ, док. хим. наук

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Учебное пособие

Изд-во АмГУ. Подписано к печати __. __ 2023. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 5,0. Тираж 50.
Заказ .