

Министерство науки и высшего образования РФ

Амурский государственный университет

Инженерно-физический факультет

В.И. Митрофанова

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

*Учебное пособие
IV-1 часть – физико-химические
методы анализа*



Благовещенск

Издательство АмГУ, 2020

ББК 24.4 я 73
А 64

*Рекомендовано
учебно-методическим советом университета*

Рецензенты:

Лескова С.А., кандидат химических наук, доцент кафедры химии и химической технологии Амурского государственного университета;

Пакурина А.П., доктор химических наук, профессор Дальневосточного государственного аграрного университета

Составитель: Митрофанова В.И.

Аналитическая химия. Лабораторный практикум (физико-химические методы анализа). Часть IV-1. Учебное пособие. / Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2020. – 44 с.

Пособие предназначено для бакалавров направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» направленности образовательной программы «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», изучающих дисциплину «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа».

Данное учебное пособие, состоящее из четырех частей, представляет собой содержательное руководство к лабораторным занятиям, сочетающее краткую теоретическую часть и методическое описание лабораторных работ.

В данной четвертой части (1) учебного пособия представлены темы по количественному анализу, включающие: методы разделения и идентификации веществ – экстракция, хроматография; методы термического анализа. Экспериментальная часть включает 7 лабораторных работ, выполнение которых позволит студентам закрепить теоретические знания по количественной идентификации химических веществ и приобрести практические навыки и умения в работе с реактивами, оборудованием, приборами, освоить методики проведения анализов природных и промышленных объектов.

Для закрепления полученных знаний и навыков студентами ко всем разделам пособия предлагаются контрольные вопросы.

В авторской редакции.

© Амурский государственный университет, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Раздел I. Методы разделения.....	7
<i>Глава 1.1</i> Экстракция.....	7
<i>Лабораторная работа № 1.</i> Разделение смеси катионов Cu(II), Zn(II), Mg(II), Mn(II), Al(III).....	9
<i>Лабораторная работа № 2.</i> Экстракция йода из водного раствора органическими растворителями.....	11
<i>Глава 1.2.</i> Хроматографические методы анализа.....	14
1.2.1 Бумажная хроматография.....	16
<i>Лабораторная работа № 3.</i> Разделение и обнаружение катионов методом одномерной бумажной хроматографии.....	16
<i>Лабораторная работа № 4.</i> Разделение смеси аминокислот.....	19
1.2.2 Ионообменная колоночная хроматография.....	23
<i>Лабораторная работа № 5.</i> Определение меди в растворе сульфата меди методом колоночной ионообменной хроматографии.....	23
<i>Лабораторная работа № 6.</i> Определение массы нитратов методом ионообменной хроматографии.....	25
Раздел II. Термические методы анализа.....	28
<i>Лабораторная работа № 7.</i> Термический анализ двухком- понентной системы.....	31
Библиографический список.....	35
Приложение 1. Основные правила техники безопасности и работы в лаборатории аналитической химии и физико-химических методов анализа.....	37
Приложение 2. Посуда стеклянная.....	41
Приложение 3. Разделение веществ.....	42
Приложение 4. Делительные воронки для экстракции.....	43

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие «Аналитическая химия. Лабораторный практикум» (Часть IV-1) подготовлено в соответствии с программой по одноименному курсу и предназначено для студентов направления подготовки 18.03.01 – Химическая технология, где дисциплина «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» является предметом базовой части образовательной программы, одной из важных задач которой является формирование у будущих специалистов объективного и целостного естественнонаучного мировоззрения.

Целью освоения дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» является формирование у будущих бакалавров-химтехнологов знаний основ современных методов физического, химического и физико-химического анализа, в приобретении навыков и умений определения качественного и количественного состава анализируемых объектов и интерпретации полученных результатов.

Современные методы анализа невозможны и без использования различных приборов и аппаратов, отвечающих духу времени, без компьютерного обеспечения и информационных методов в химическом анализе.

Требования к результатам освоения образовательной программы бакалавриата, реализуемые в рамках дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа», заключаются в формировании следующих **обще профессиональных (ОПК) и профессиональных компетенций (ПК)**:

- способностью и готовностью использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности (ОПК-1);
- способностью проводить анализ сырья, материалов и готовой продукции, осуществлять оценку результатов анализа (ПК-10);
- способностью планировать и проводить физические и химические эксперименты, проводить обработку их результатов и оценивать погрешности, выдвигать гипотезы и устанавливать границы их применения, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ПК-16).

В результате освоения лабораторного практикума студент должен демонстрировать следующие результаты образования:

Знать: основные теоретические положения, лежащие в основе химических (титриметрических, гравиметрических) и физико-химических методов идентификации и определения веществ; природу и сущность явлений, процессов в различных химических системах, лежащих в основе химических и физико-химических методов анализа; основные этапы качественного и количественного анализа; теоретические основы и принципы химических и физико-химических методов анализа – электрохимических, спектральных, хроматографических; методы разделения и концентрирования веществ; основные положения учета погрешностей на всех стадиях выполнения анализа и расчета результатов анализа с учетом метрологических характеристик; методы метрологической обработки результатов анализа; основные положения, лежащие в основе выбора метода анализа и схемы анализа.

Уметь: выполнять качественный и количественный анализ химическими и физико-химическими методами на основе измерения величины аналитического сигнала; провести качественный и количественный анализ органического соединения с использованием химических и физико-химических методов анализа; выполнять анализ некоторых промышленных и природных объектов на основе самостоятельного выбора схемы анализа и методики его проведения; выбрать метод анализа для заданной аналитической задачи и провести статистическую обработку результатов аналитических определений; оформлять результаты анализа с учетом метрологических характеристик; планировать и проводить химический и физико-химический эксперимент.

Владеть: навыками приготовления растворов заданной концентрации различными способами (по точной навеске, из стандарт-титра, разбавлением); методами работы на различных аналитических установках и приборах; навыками измерения аналитического сигнала; методами проведения химического анализа и метрологической оценки его результатов; методиками расчета результатов анализа; способами интерпретации результатов исследования.

Теоретический материал поможет студентам освоить и закрепить основополагающие законы явлений, определяющих появление аналитического сигнала в том или ином процессе и способы его регистрации, а также методические принципы проведения физико-химического анализа. Данное пособие является начальной теоретической базой при подготовке к лабораторным работам. Контрольные вопросы, предлагаемые после глав или конкретных лабораторных работ, помогут проверить правильность усвоения материала и проведения того или иного эксперимента, а также для защиты лабораторных работ.

Пособие состоит из двух частей, первая часть включает 7 лабораторных работ, а вторая часть 13, выполнение которых будет способствовать формированию у студентов экспериментальных навыков работы с химическим оборудованием и приборами, посудой и реактивами, умений правильно проводить наблюдения за физико-химическими экспериментами и фиксацией аналитических сигналов, закреплению полученных теоретических знаний. Лабораторная работа – это, по сути, учебное научное исследование, выполнение которого в свою очередь позволит студентам одновременно овладевать и первичными научно-исследовательскими навыками, применяя их в дальнейшем при подготовке курсовых и других видов практических работ. Перечень тем лабораторных работ обусловлен требованиями подготовки бакалавров данного направления подготовки и программой курса, а также наличием приборного обеспечения, оборудования и реактивов, необходимых для их проведения. Ведущему преподавателю предоставляется определенная свобода выбора экспериментальных работ и заданий, наиболее соответствующих направлению подготовки бакалавров-физиков и материальному обеспечению кафедры.

Пособие снабжено рисунками, таблицами, схемами. Необходимые справочные материалы, а также правила поведения и техники безопасности в лаборатории аналитической химии и физико-химических методов анализа приведены в приложении.

Замечания и пожелания по содержанию пособия направлять на кафедру «Химии и химической технологии» АмГУ.

Разделение смеси веществ – это один из важнейших востребованных методов для получения чистых веществ, а в последнее время появилась острая необходимость получения сверхчистых веществ. Потребность в получении чистых веществ испытывают многие специалисты в разных областях: это физики и биологи, геологи, химики-аналитики и химики-синтетики, это специалисты химической технологии и многие другие.

Адсорбция, дистилляция, кристаллизация, экстракция – это давно известные методы разделения, в основе которых лежат изменения фазовых равновесий. Молекулы смесей в этих процессах проникают через границу раздела фаз, распределяясь таким образом между фазами, чтобы установилась их постоянная равновесная концентрация.

Глава 1.1 Экстракция

Экстракция – это процесс разделения и концентрирования веществ, основанный на распределении между двумя несмешивающимися фазами, водной и органической. Органическое вещество, ответственное за образование экстрагируемого соединения, называется *экстрагентом*. Для улучшения физических и экстракционных свойств экстрагента добавляют разбавитель – инертный органический растворитель. Органическая фаза, содержащая экстрагируемое соединение, и отделенная от водной фазы, называется *экстрактом*.

Процесс экстракции основан на законе распределения и характеризуется коэффициентом распределения. Коэффициент распределения D – это отношение общей концентрации вещества в органической фазе к его общей концентрации в водной фазе.

$$D = C_o/C_v$$

Чем больше коэффициент распределения отличается от единицы, тем эффективнее экстракция.

«Многие неорганические вещества экстрагируются из водных растворов смесей органическими растворителями в виде комплексных и, в особенности, внутрикомплексных соединений. Серебро, ртуть, медь, цинк, свинец и другие тяжелые металлы экстрагируются в виде дитизонатов и карбаминатов; алюминий, галлий, железо, ванадий и другие в виде δ -оксихинолятов; часто практикуется экстрагирование роданидных комплексов железа, молибдена, кобальта, ниобия и др. Для экстракций соединений многих элементов используют также диметилглиоксим, *a*-нитрозо-*b*-нафтол, купферон и многие другие реактивы. В качестве растворителей для экстракции из водных растворов применяют не смешивающиеся с водой органические растворители (например, четыреххлористый углерод), хорошо растворяющие простые или комплексные соединения анализируемых элементов. Если же приходится иметь дело с растворителями, частично смешивающимися с водой (например, сероуглерод, этиловый эфир или амиловый спирт), то для «высаливания» т.е. уменьшения растворимости этих веществ в воде, в обрабатываемый раствор прибавляют большие количества электролитов.

Следует иметь в виду, что неудачно выбранные высаливающие электролиты могут приводить в некоторых случаях к противоположному результату, т.е. к увеличению растворимости органического растворителя в воде. Возможно также образование иных комплексов, мешающих переводу элементов в органический растворитель. Вообще же для образования в водном растворе того соединения, которое должно переходить в органический растворитель, необходимо добавлять реактивы строго определенных концентраций. Например, железо в виде HFeCl_4 необходимо экстрагировать из водн. раствора HCl . При большей или меньшей концентрации соляной кислоты образуются менее растворимые в диэтиловом эфире соединения, например FeCl_3 или H_2FeCl_5 . Всегда следует помнить о ступенчатом характере образования комплексных соединений, из которых какое-нибудь одно соединение извлекается данным растворителем лучше всех других, и поэтому его преимущественное образование в водном растворе должно быть соответствующим образом обеспечено. Очень часто одно-

типные комплексные соединения одних элементов устойчивы при одном значении рН, а другие при другом. Этим пользуются для избирательного отделения одних элементов от других, регулируя рН раствора.

Для организации безопасной работы необходимо знать, что многие органические растворители, например диэтиловый эфир, чрезвычайно огнеопасны, а другие, например четыреххлористый углерод, очень ядовиты при вдыхании паров». [11]

Для проведения экстракции используют делительные воронки (приложение 4).

Преимуществами экстракции являются универсальность, простота и экспрессность.

При подготовке к лабораторным работам предварительно прочитайте еще раз правила техники безопасности и работы в лаборатории аналитической химии и физико-химических методов анализа (приложение 1)!

Для экспериментальной работы ознакомьтесь также с посудой общего назначения, методами разделения вещества (приложение 2, 3).

Лабораторная работа № 1

Разделение смеси катионов Cu(II), Zn(II), Mg(II), Mn(II), Al(III)

Цель работы: Освоить технику проведения процесса экстракции в лабораторных условиях.

Оборудование: делительные воронки на 100 мл; штатив с пробирками; пипетки; стеклянные палочки; химические стаканы на 100 мл; груши резиновые; УФ лампа; универсальная индикаторная бумага.

Реактивы: исследуемый раствор смеси солей меди(II), цинка, магния, марганца(II) и алюминия; 2М раствор соляной кислоты; 2М раствор аммиака; 2М раствор гидроксида натрия; 1% раствор диэтилдитиокарбамата натрия (ДЭДТК); хлороформ; смесь хлороформ – ацетон 1:1; четыреххлористый углерод; 0,1% раствор дитизона в четыреххлористом углероде; 1% раствор 8-

оксихинолина в хлороформе; 1% раствор хинализарина; дистиллированная вода.

Ход работы

1. Отделение меди.

В делительную воронку помещают 2-3 мл исследуемого раствора солей, добавляют 2 мл 2М раствора соляной кислоты и по каплям 2 мл 1% раствора диэтилдитиокарбамата натрия (до прекращения выделения осадка). Приливают 2 – 3 мл хлороформа и, закрыв воронку пробкой, интенсивно встряхивают 2 – 3 минуты. После расслаивания фазы разделяют, сливая органическую фазу в пробирку, и повторяют экстракцию, для чего к водной фазе в делительной воронке добавляют 1 – 2 мл хлороформа. Встряхивают 2 – 3 минуты и, после расслаивания, фазы разделяют. Экстракцию повторяют до тех пор, пока слой хлороформа не будет окрашиваться в коричневый цвет. Водная фаза содержит катионы $Zn(II)$, $Mg(II)$, $Mn(II)$, $Al(III)$.

2. Отделение $Zn(II)$ и $Mn(II)$ от $Mg(II)$ и $Al(III)$.

К водной фазе в делительной воронке после отделения меди по каплям добавляют 2 мл аммиака до $pH = 5 - 6$, 1 – 2 мл 1% раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 2 мл смеси хлороформ-ацетон и встряхивают 2 – 3 минуты. После расслаивания фазы разделяют, сливая органическую фазу в другую делительную воронку. Органическая фаза содержит диэтилдитиокарбаматы $Zn(II)$ и $Mn(II)$, водная – ионы $Mg(II)$ и $Al(III)$.

3. Разделение $Zn(II)$ и $Mn(II)$.

К органической фазе, содержащей $Zn(II)$ и $Mn(II)$, в делительной воронке добавляют 3 мл 2М раствора соляной кислоты для реэкстракции $Zn(II)$ и встряхивают 2 – 3 минуты. После расслаивания фазы разделяют. Органическая фаза окрашена в коричнево-фиолетовый цвет и содержит диэтилдитиокарбамат марганца, а реэкстракт – ионы $Zn(II)$.

4. Обнаружение $Zn(II)$.

К 1 мл реэкстракта добавляют 2 м раствор аммиака до $pH = 5 - 6$, добавляют 0,5 мл четыреххлористого углерода и 2 капли раствора дитизона в CCl_4 .

Закрывают пробирку пробкой и энергично встряхивают 2 – 3 минуты. В присутствии цинка органическая фаза окрашивается в малиново-красный цвет.

5. Отделение и обнаружение Al(III).

В полученной водной фазе, содержащей Mg(II) и Al(III), проверяют pH, который должен быть равен 5 – 6, добавляют 2 мл раствора 8-оксихинолина в хлороформе, встряхивают 2 – 3 минуты. Органическую фазу сливают в пробирку, а к водной фазе добавляют еще 1 мл 8-оксихинолина и снова встряхивают 2 – 3 минуты. Экстракцию повторяют до отрицательной реакции на Al(III) (отсутствие люминесценции органической фазы в УФ-свете). После расставания фазы разделяют, в водной фазе обнаруживают Mg(II).

6. Обнаружение Mg(II).

1 мл водной фазы переносят в пробирку, добавляют 2 капли хинализарина и 2 – 3 капли 2М раствора гидроксида натрия. В присутствии Mg(II) появляется сине-фиолетовая окраска.

Методические указания: После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради (журнале) и сделайте общий вывод по работе.

Лабораторная работа № 2

Экстракция йода из водного раствора органическими растворителями

Цель работы: Закрепить технику проведения процесса экстракции в лабораторных условиях и соответствующие расчеты результатов экстракции.

Оборудование: экстракционные воронки на 150 мл; штатив с пробирками; пипетки на 10 мл; бюретки на 25 мл; мерные цилиндры на 100 и 25 мл; колические колбы для титрования на 100 мл; химические стаканы на 100 мл.

Реактивы: 1. Исследуемый раствор йода в воде 100 мл; 2. Титрованный раствор тиосульфата (0,05н) 100 мл; 3. Раствор крахмала в воде (2%) 50 мл; 4. Экстрагенты (бензол, хлороформ или другие неполярные растворители) 50мл.

Ход работы

Определяют исходную концентрацию йода (I_2) в воде для этого применяют *йодометрическое титрование*. Предварительно заправляют рабочую бюретку стандартным раствором тиосульфата натрия. Далее в коническую колбу на 100 мл переносят пипеткой 10 мл водного раствора йода и титруют его стандартным раствором тиосульфата натрия (0,05н) до соломенно-желтой окраски. Затем добавляют в колбу 3 мл раствора крахмала и продолжают осторожно титровать раствором тиосульфата до исчезновения синей окраски. Титрование проводим в двукратной повторности. Результаты титрования заносят в таблицу 1.

Таблица 1. Результаты титрования раствора йода

Измерены	1	2	Среднее значение
V (I_2)			
V ($Na_2S_2O_3$)			

По среднему показателю двух сходящихся отсчетов объема $Na_2S_2O_3$ вычисляем концентрацию йода в исходной воде:

$$N_{I_2} = (V_{Na_2S_2O_3} \times N_{Na_2S_2O_3}) / V_{I_2}$$

Вычисляют общее содержание йода в 70 мл йодсодержащей воды.

Затем проводят экстракцию йода бензолом с помощью воронки для экстракции объемом на 150 мл. Для этого смешивают в ней 70 мл содержащей йод воды и 7 мл бензола. Воронку закрывают пробкой и встряхивают в течении 2 минут (будьте осторожны при встряхивании, удерживайте пробку прочно). Оставляют затем воронку в покое до полного расслоения смесей. Нижний водный слой отделяют в химический стакан на 100 мл. Определяют содержание йода в воде после первой экстракции. Для этого также проводят титрование отделенной части воды стандартным раствором тиосульфата натрия, а полученные результаты заносят в таблицу 2.

Таблица 2. Результаты титрования отделенной воды

Измерены	1	2	Среднее значение
V(I ₂)			
V(Na ₂ S ₂ O ₃)			

Расчет нормальности йода после первой экстракции определяют по формуле:

$$N_{I_2}^1 = (V_{Na_2S_2O_3} \times N_{Na_2S_2O_3}) / V_{I_2}$$

Расчет массы йода перешедшего в экстрагент (бензол):

$$m = V_{I_2} \times N_{I_2} \times \mathcal{E}_{I_2} - V_{I_2}^1 \times N_{I_2}^1 \times \mathcal{E}_{I_2}^1$$

Расчет нормальной концентрации йода в экстрагенте (бензоле):

$$N_{\mathcal{E}I_2}^1 = (m \times 1000) / V_{I_2} \times \mathcal{E}_{I_2}$$

Затем необходимо определить коэффициент распределения йода между водой и экстрагентом и рассчитать концентрацию йода в водном растворе после второй экстракции. Расчет коэффициента распределения йода между фазами (водой и бензолом) рассчитывают по формуле:

$$K = N_{\mathcal{E}I_2} / N_{I_2}^1$$

Нормальность йода в воде после второй экстракции:

$$N_{\mathcal{E}I_2}^1 = K \times N_{I_2}^1$$

Концентрация йода в воде после второй экстракции:

$$\begin{aligned} N_{I_2}^2 &= (m \times I_2 \times 1000) / (V_{I_2} \times \mathcal{E}_{I_2}) = \\ &= (N_{I_2}^1 \times V_{I_2} \times \mathcal{E}_{I_2} - K \times N_{I_2}^1 \times V_{\mathcal{E}} \times \mathcal{E}_{I_2}) / (V_{I_2} \times \mathcal{E}_{I_2}) \end{aligned}$$

Методические указания: После выполнения экспериментальной и расчетной частей оформите результаты работы в рабочей тетради (журнале) и сделайте общий вывод по работе.

Вопросы для контроля знаний

1. Что такое экстракция?
2. Что такое экстрагент, экстракт, разбавитель?
3. При каких условиях возможно экстракционное разделение веществ?
4. Каковы основные приемы проведения экстракции?

Глава 1.2. Хроматографические методы анализа

Хроматография (от греч. chroma, chromatōs – цвет, краска), физико-химический метод разделения и анализа смесей, основанный на многократном распределении их компонентов между двумя фазами – неподвижной (н.ф.) и подвижной (п.ф.) (элюент), протекающей через неподвижную. Подвижной фазой является смесь, она может быть жидким раствором или газовой смесью, неподвижной фазой является сорбент твёрдый с большой поверхностью, сорбент также может быть жидким, нанесённым тонкой плёнкой на поверхность твёрдого носителя.

Хроматографический анализ является критерием однородности вещества: если каким-либо хроматографическим способом анализируемое вещество не разделилось, то его считают однородным (без примесей).

«Если свойства компонентов исследуемой смеси близки, то достаточная степень разделения достигается лишь многократным повторением элементарного акта разделения. Такой процесс, например, осуществляется в насадочных или тарельчатых ректификационных колоннах. Следует отметить, что в таких случаях полное разделение возможно только для простых (не более чем трехкомпонентных) систем.

Более полного разделения можно достичь, если на эффект, вызываемый многократным установлением фазовых равновесий, наложить действие кинетического фактора. В тех случаях, когда используются кинетические явления (например, при молекулярной дистилляции), через поверхность раздела фаз и лишь в одном направлении переносятся молекулы только одного вещества. Если разделение смеси производить в таких системах, в которых одна из фаз (подвижная) перемещается относительно другой (неподвижной), то улавливание и удаление молекул, покидающих поверхность раздела фаз, осуществляется, благодаря постоянному перемещению подвижной фазы. Как и при фазовом равновесии, молекулы, выходящие из подвижной фазы, возвращаются в нее, попадая, однако, не в прежний элемент ее объема, а в новый.

Если в процессе разделения фазовые переходы повторять многократно, то можно получить высокую эффективность разделения. Так как фазовые переходы связаны с поверхностью раздела, подвижная и неподвижная фазы должны обладать большой площадью соприкосновения. [3]

«Если в качестве неподвижной фазы взять мелкоизмельченный сорбент и наполнить им трубку (стеклянную или металлическую), а движение подвижной фазы (жидкости или газа) осуществлять за счет перепада давления на концах этой трубки, то последняя будет представлять собой *хроматографическую колонку*, называемую так по аналогии с ректификационной колонкой для дистилляционного разделения. Разделяемая смесь веществ вместе с потоком подвижной фазы поступает в хроматографическую колонку». [3]

Принципиальным отличием хроматографических методов от других физико-химических методов анализа является возможность разделения близких по свойствам веществ. После разделения компоненты анализируемой смеси можно идентифицировать (установить природу) и количественно определять (массу, концентрацию) любыми химическими, физическими и физико-химическими методами.

Хроматографические методы классифицируют по различным признакам.

1. По агрегатному состоянию фаз (п.ф. и н.ф.): газовая, жидкостная, газо-жидкостная.
2. По механизму разделения: комплексообразовательная, адсорбционно-распределительная, осадочная, окислительно-восстановительная, ионообменная.
3. По форме проведения: колоночная, капиллярная, плоскостная (бумажная, тонкослойная).

Хроматографические методы анализа получили широкое распространение благодаря своей универсальности, экспрессности и высокой чувствительности. Применяются широко в различных областях промышленности, науки и техники, в экологии, медицине, биологии, криминалистике и т.д.

1.2.1 Бумажная хроматография

Лабораторная работа № 3

Разделение и обнаружение катионов методом одномерной бумажной хроматографии

Для проведения бумажной хроматографии используют хроматографическую бумагу – это фильтровальная бумага особой плотности и чистоты. Преимуществом этого метода является простота аппаратуры; введение подвижной фазы осуществляется простым погружением полосы бумаги в сосуд с подвижной фазой. Неподвижной фазой чаще всего является вода. Подвижная жидкость поднимается по бумаге за счет капиллярных сил и одновременно происходит миграция компонентов исследуемой смеси. Наиболее полного разделения веществ достигают, если их R_f значительно различаются. Максимальная длина хроматограмм обычно 30 см. Этот метод с успехом используют для разделения и обнаружения катионов в смесях.

Для определения положения каждого компонента на хроматограмме необходимо знать величину R_f , которая равна отношению расстояния l , пройденного веществом, к расстоянию L , пройденному растворителем: $R_f = l / L$ (рис.1).

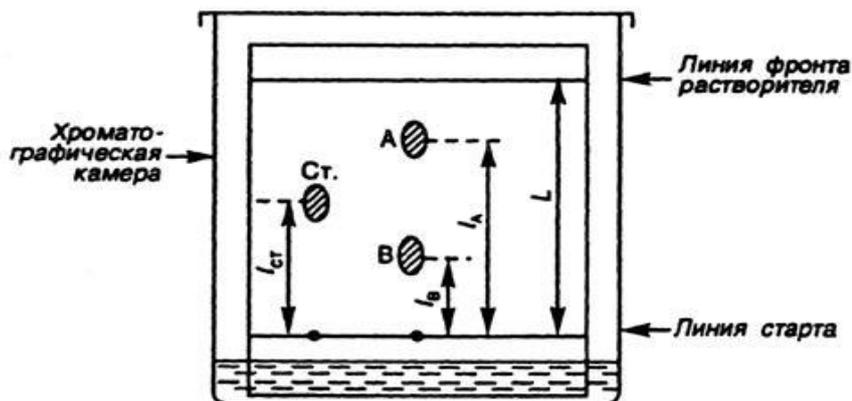


Рисунок 1 – Бумажная хроматография

Для системы растворителей HCl – ацетон (8 об. % конц. HCl, 5 % воды, 87 % ацетона) величины R_f приведены в таблице 1.

Цель работы: Освоить методику проведения бумажной хроматографии, определить на полученной хроматограмме положение всех определяемых компонентов и идентифицировать их.

Оборудование: сосуд для хроматографии (это может быть цилиндр с притертой крышкой, к которой с помощью крючка крепится полоска хроматографической бумаги, или закрытая камера, так как необходимо избегать испарения растворителя с полоски бумаги); полоски хроматографической бумаги шириной 2 см и длиной 20 см; капилляры; песочная баня.

Реактивы: система растворителей (8 об. % конц. HCl, 5 % воды, 87 % ацетона); насыщенный раствор тиоцианата аммония; ацетон; диметилглиоксим; 1 % раствор дитизона в четыреххлористом углероде; конц. аммиак; раствор иодида калия.

Ход работы

1. Нанесение анализируемой смеси на полоску хроматографической бумаги.

На расстоянии 2 см от края бумажной полоски **простым карандашом** проводят стартовую линию. Из капилляра в середине этой линии наносят каплю исследуемого раствора. При этом не следует раствор капать, а необходимо прижать капилляр к бумаге, т.е. наносить раствор так, чтобы капля не расплылась (чем меньше размер, тем более четкой будет хроматограмма). Диаметр пятна обычно составляет 2 – 3 мм. Пятно обводят карандашом и высушивают над песочной баней. Эту операцию повторяют 2 – 3 раза.

2. Получение хроматограммы.

Полоску хроматографической бумаги с нанесенной каплей исследуемого раствора опускают в цилиндр так, чтобы ее конец был погружен в растворитель не более чем 0,5 см. Растворитель заранее вносят в цилиндр для насыщения атмосферы камеры парами растворителя. **Пятно не должно погружаться в растворитель.** Бумажная полоска не должна касаться стенок цилиндра. Время хроматографирования составляет 1 – 1,5 ч. Процесс прекращают, после того как растворитель пройдет от линии старта не менее 10 см. После этого бумажную

полоску вынимают, отмечают положение фронта растворителя и тщательно высушивают полоску над песочной баней. Измеряют расстояние между стартовой линией и фронтом растворителя L . Затем по табличным R_f (таблица 4) и экспериментально найденной величине L вычисляют l – высоту подъема зоны каждого катиона из заданной смеси.

Таблица 4 – Величины R_f некоторых катионов.

Катион	R_f	Катион	R_f
Cr(III)	0,023	Cu(II)	0,7
Ni(II)	0,13	Zn(II)	0,94
Al(III)	0,15	Cd(II)	1,0
Mn(II)	0,25	Bi(III)	1,0
Co(II)	0,54	Fe(III)	1,0
Pb(II)	0,70		

3. Обнаружение катионов.

Большинство катионов образуют невидимые зоны, поэтому для их обнаружения хроматограмму обрабатывают соответствующими растворами органических и неорганических реагентов-проявителей (таблица 3).

Таблица 2 – Реагенты для обнаружения катионов на хроматограмме

Катион	Реагенты	Цвет зоны
Ni(II)	Диметилглиоксим, пары аммиака	Красный
Co(II)	Тиоцианат калия, насыщенный р-р	Синий
Pb(II)	Иодид калия	Желтый
Zn(II)	Дитизон в CCl_4	Красный

Капилляром с реагентом для обнаружения катионов прикасаются к участку хроматограммы на высоте размещения зоны данного компонента. Появление характерной окраски подтверждает присутствие катиона в исследуемом растворе. При обнаружении ионов кобальта необходимо соблюдать следующие условия: комплекс $Co(SCN)_4$ неустойчив, поэтому рекомендуется вводить большой избыток тиоцианата. Для проявления зоны, содержащей кобальт, на определенный участок хроматографической полоски наносят каплю насыщенного раствора NH_4SCN и каплю ацетона. Образуется пятно синего цвета.

Методические указания: После выполнения экспериментальной и расчетной частей оформите результаты работы в рабочей тетради (журнале) и сделайте общий вывод по работе.

Лабораторная работа № 4

Разделение смеси аминокислот

Цель работы: разделить и идентифицировать смесь простейших аминокислот – α -аланина и аспарагиновой кислоты методом круговой бумажной хроматографии.

Оборудование: Хроматографическая бумага. Капилляры стеклянные. Хроматографическая камера.

Реактивы: 1) Стандартный раствор α -аланина, 0,5 мг/мл 2) Стандартный раствор аспарагиновой кислоты, 0,5 мг/мл 3) Раствор нингидрина 0,25% в водонасыщенном *n*-бутиловом спирте 4) Подвижная фаза – *n*-бутанола, ледяной уксусной кислоты и воды в объемном соотношении (4:1:5).

Пояснение сущности работы.

Предварительная подготовка к выполнению работы (до начала лабораторной работы).

Разделению смеси аминокислот мешают следы металлов в бумаге для хроматографии, которые вымываются раствором 8-оксихинолина или комплексона III. Для этого из хроматографической бумаги вырезают круглые листки диаметром 10 – 12 см и обрабатывают 0,1% - ным раствором 8-оксихинолина, приготовленным на смеси *n*-бутанола, ледяной уксусной кислоты и воды в соотношении по объему (8:1:1). Бумагу погружают на 1 – 2 мин в раствор 8-оксихинолина, затем подсушивают, помещают в хроматографическую камеру и пропускают ПФ до полного обесцвечивания темноокрашенных соединений 8-оксихинолина с катионами металлов. Затем бумагу многократно промывают дистиллированной водой и сушат на воздухе.

Анализ смеси веществ проводят по следующей схеме: на круглый обеззоленный фильтр в центр наносят каплю разделяемой смеси, фильтр подсушивают и помещают в хроматографическую камеру с ПФ. ПФ под действием капиллярных сил поднимается по «фитилю», достигает стартового пятна с разделяемой смесью, вместе с ней перемещаются с различной скоростью определяемые

вещества. Анализируемый раствор наносят на стартовую линию с помощью стеклянного капилляра в объеме не более 5 – 10 мкл. Чем меньше площадь стартового пятна, тем менее размытой будет зона вещества после хроматографирования. Поэтому пробу наносят в одну и ту же точку в несколько приемов, каждый раз подсушивая пятно. Зоны разделяемых веществ имеют вид концентрических колец, которые могут быть видимыми и невидимыми; в последнем случае хроматограмму проявляют – опрыскивают раствором специфического реагента, либо подвергают воздействию УФ-излучения (см. рис.2). Скорость перемещения компонентов определяется соответствующими коэффициентами распределения: чем меньше коэффициент распределения, тем быстрее вещество передвигается по сорбенту.

В качестве характеристики удерживания используется величина R_f – подвижность, определяемая как отношение расстояния фронтов компонента и ПФ:

$$R_f = l / L,$$

где l – расстояние, пройденное зоной компонента от старта пятна, см; L – расстояние, пройденное подвижной фазой, см. Под фронтом растворителя понимают видимую границу распространения растворителя по бумаге. При этом в качестве подвижной фазы используют смесь *n*-бутанола, ледяной уксусной кислоты и воды в объемном соотношении (4:1:5), смесь тщательно взбалтывают и после расслоения берут верхний слой. *Проявителем* служит раствор с массовой долей нингидрина 0,25% в водонасыщенном *n*-бутиловом спирте. Нингидрин дает с аминокислотами оранжево-коричневое окрашивание бумаги.

Ход работы

1. На предварительно подготовленной хроматографической бумаге простым карандашом намечают контуры «фитиля» длиной 40 мм и шириной 4 мм (см. рис.2).

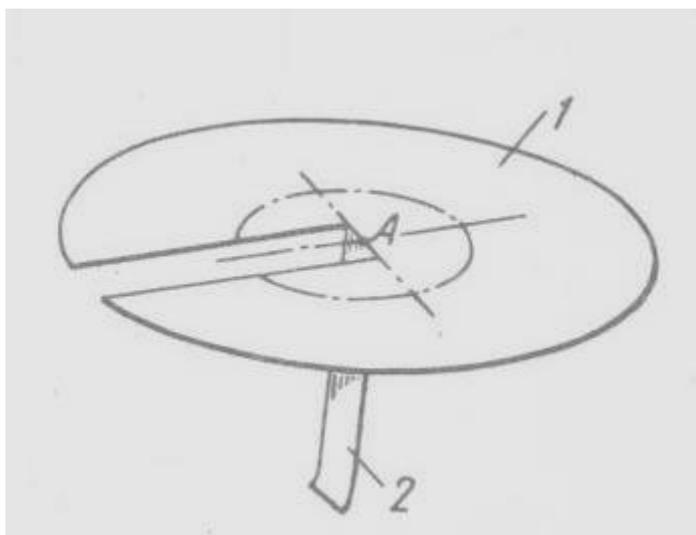


Рисунок 2 – Круговая хроматограмма

1 – круглый фильтр; 2 – «фитиль», погружаемый в растворитель; А – место нанесения анализируемого раствора

2. На центр бумаги с помощью капилляра наносят каплю раствора разделяемой смеси. Раствор наносят в несколько приемов, чтобы впитывание происходило за счет капиллярных сил бумаги. Образовавшееся пятно осторожно обводят **простым карандашом**, т.е. фиксируют его положение на бумаге. Бумагу высушивают, вырезают «фитиль», как показано на схеме.

3. В хроматографическую камеру помещают кристаллизатор и тигель с 10 мл подвижной фазы. На кристаллизатор сверху помещают круг бумаги, следя за тем, чтобы «фитиль» был погружен в растворитель, и закрывают камеру крышкой. Во время разделения не рекомендуется открывать крышку камеры, перемещать камеру.

4. Когда произойдет размывание первичного пятна растворителем, и фронт ПФ пройдет расстояние, не доходя до края бумаги, бумагу вынимают, отмечают карандашом границы фронта растворителя, высушивают в токе теплого воздуха и приступают к проявлению зон.

5. Для проявления зон локализации аспарагиновой кислоты и α -аланина бумагу опрыскивают проявителем из стеклянного пульверизатора. Из появляющихся двух кольцевых окрашенных зон локализации первая принадлежит аспарагиновой кислоте, вторая – α -аланину.

6. Рассчитывают для обеих аминокислот значения R_f , считая началом их пути наружную границу первоначального пятна, отмеченную карандашом, а концом пути – наружные границы появившихся после проявления кольцевых зон локализации. Расстояние же, пройденное фронтом растворителя, мм, отсчитывают от центра хроматограммы (центра бумажного круга).

7. Рассчитывают коэффициент разделения α как отношение подвижностей R_f и оценивают степень разделения аминокислот. []

Методические указания: После выполнения экспериментальной и расчетной частей оформите результаты работы в рабочей тетради (журнале) и сделайте общий вывод по работе.

Вопросы для контроля знаний

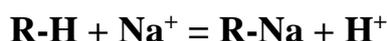
1. Каковы преимущества двумерной хроматографии перед одномерной бумажной или ТСХ?
2. Как идентифицировать пятна органических соединений в методе ТСХ?
3. Как выполняют количественный анализ в методе ТСХ?
4. Как определяют R_f в методе БХ и ТСХ? От чего зависит величина R_f и какие условия нужно поддерживать постоянными при проведении эксперимента?
5. Как можно определить концентрации компонентов смеси после разделения методом БХ или ТСХ?
6. Как выполняется качественный анализ с помощью плоскостных вариантов хроматографии – БХ и ТСХ?
7. Какими способами проба анализируемой смеси веществ вводится в хроматографическую установку в бумажной хроматографии?
8. Почему в методе ТСХ необходимо герметически закрывать камеру с растворителем и пластинкой во время подъема фронта растворителя?
9. Как обнаруживают и идентифицируют компоненты на бумажных и тонкослойных хроматограммах?
10. Каковы области применения, достоинства и недостатки тонкослойной хроматографии?

1.2.2 Ионообменная хроматография

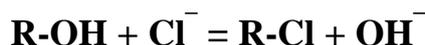
Лабораторная работа № 5

Определение меди в растворе сульфата меди методом колоночной ионообменной хроматографии

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 R-H или R-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 R-OH или R-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 (ИОК), 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.

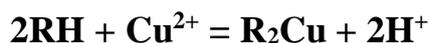
Цель работы: Освоить методику колоночной ионообменной хроматографии, определить содержание меди в анализируемом растворе.

Оборудование: хроматографические колонки, заполненные катионитом КУ-1 в Н-форме; бюретки для титрования; колбы конические на 100 мл для титрования; воронки стеклянные; стаканы химические на 50 и 100 мл; пипетки на 10 мл; груши резиновые; стеклянные палочки; предметные стекла.

Реактивы: исследуемый раствор сульфата меди; 0,1н. раствор гидроксида натрия; 2М раствор соляной кислоты; фенолфталеин; метиловый оранжевый; дистиллированная вода.

Ход работы

Хроматографическую ионообменную колонку (ИОК), заполненную катионитом в Н-форме, промывают дистиллированной водой несколько раз до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. 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 0,1н. раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина до появления бледно-розовой окраски. Определяют содержание кислоты в растворе, которое эквивалентно содержанию ионов меди(II).

$$T_{(\text{NaOH}/\text{Cu}^{2+})} = C_{(\text{NaOH})} \cdot M_{\text{Э}(\text{Cu})} / 1000;$$

$$m_{\text{II}(\text{Cu}^{2+})} = T_{(\text{NaOH}/\text{Cu}^{2+})} \cdot V_{(\text{NaOH})};$$

$$m_{\text{I}(\text{Cu}^{2+})} = m_{\text{II}(\text{Cu}^{2+})} \cdot 1000 / V_{\text{II}}.$$

Объединяя три формулы, получим:

$$m_{\text{I}(\text{Cu}^{2+})} = V_{(\text{NaOH})} \cdot M_{\text{Э}(\text{Cu})} \cdot C_{\text{H}(\text{NaOH})} / V_{\text{II}}, \text{ где}$$

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

$m_{\text{I}(\text{Cu}^{2+})}$ – масса меди в 1 л раствора, г;

$V_{(\text{NaOH})}$ – объем раствора NaOH, пошедший на титрование, мл;

$C_{(\text{NaOH})}$ – эквивалентная концентрация раствора гидроксида натрия;

$M_{\text{э}}(\text{Cu})$ – молярная масса эквивалента меди г/моль.

Рассчитать эквивалентную концентрацию сульфата меди в растворе.

Методические указания: После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради (журнале) и сделайте общий вывод по работе.

Лабораторная работа № 6

Определение массы нитратов методом ионообменной хроматографии

Цель работы: Закрепить умения и навыки проведения колоночной ионообменной хроматографии, определить содержание нитрата калия в анализируемом растворе.

Оборудование: Хроматографическая колонка (ИОК), заполненная катионитом в H^+ - форме. Мерные колбы на 100 мл. Пипетки вместимостью на 20 мл. Колбы конические на 100 мл. Бюретки вместимостью на 25 мл. Стаканы на 50 – 100 мл.

Реактивы: Раствор HCl – 4 М. Раствор NaOH – 0,1 М. Индикатор – метиловый оранжевый.

Ход работы

При пропускании раствора нитрата калия через колонку с катионитом в H^+ -форме ионы металла обмениваются на эквивалентное количество ионов водорода:



Количество азотной кислоты, образовавшейся в прошедшем через колонку растворе (элюате) строго эквивалентно количеству нитрата. Поэтому, оттитровав элюат щелочью, можно определить массу содержащейся в нем азотной кислоты, а, следовательно, и массу нитрат-иона.

Внимание! Катионит в колонке должен все время находиться под слоем жидкости толщиной 5-6 мм.

1. Анализ исследуемого раствора. Анализируемый раствор (задача выдается преподавателем), полученный в мерной колбе вместимостью 100 мл, довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

2. Пипеткой на 20 мл внесите анализируемый раствор в верхнюю часть колонки. Раствор фильтровать со скоростью 2 мл в·мин⁻¹. Когда толщина слоя над ионитом станет равной 5 – 6 мм, добавить порцию дистиллированной воды объемом 10 мл и продолжайте фильтрацию. Вытекающий из колонки элюат собирать в мерную колбу объемом 100 мл.

3. Для полного вымывания выделившейся в результате реакции обмена кислоты через колонку необходимо пропустить 30 – 40 мл дистиллированной воды порциями по 10 мл каждая, собирая элюат в ту же мерную колбу. Полноту вымывания проверяют по реакции с метиловым оранжевым. Если раствор окрасился в розовый цвет, его из стакана сливают в мерную колбу с элюатом и продолжают промывание смолы водой.

4. Если проба окрасилась в желтый цвет, промывание катионита прекращают, а объем элюата в мерной колбе доводят водой до метки и перемешивают.

5. Пипеткой объемом 20 мл отбирают аликвоты в три колбы для титрования, добавив в каждую по 1 – 2 капли метилового оранжевого.

6. Бюретку заполнить стандартным раствором NaOH.

7. Окрашенные в красный цвет пробы анализируемого раствора оттитровать раствором NaOH до появления оранжевой окраски. Определить эквивалентные объемы NaOH, пошедшие на титрование всех проб и найти среднее значение

8. Массу нитрата калия рассчитать по формуле:

$$m = (V_k / V_{п}) \times C(\text{NaOH}) \times V^{\text{ср}}_{\text{э}}(\text{NaOH}) \times M(\text{KNO}_3),$$

где m – масса KNO_3 , мг; V_k – объем мерной колбы; $V_{п}$ – объем пипетки; $C(\text{NaOH})$ – молярность титранта, моль/л; $V^{\text{ср}}_{\text{э}}$ – среднее значение эквивалентного объема раствора NaOH, израсходованного на титрование, мл; $M(\text{KNO}_3)$ – молярная масса KNO_3 , г/моль.

9. Провести регенерацию ионообменной колонки 2М раствором соляной кислоты HCl (см. методику регенерации в предыдущей работе). Привести в порядок рабочее место.

Методические указания: После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради (журнале) и сделайте общий вывод по работе.

Вопросы для контроля знаний

1. В чем сущность хроматографического метода анализа?
2. Как классифицируют методы хроматографии?
3. Что определяет величина R_f ? С какими хроматографическими характеристиками она связана?
4. Сущность и особенности колоночной хроматографии?
5. В чем сущность ионообменной хроматографии?
6. Приведите примеры катионитов и анионитов. Где их используют?
7. С какой целью в лабораторной работе применяли сульфат меди?
8. Какой вид ионита использовали в экспериментальной колонке?
9. Как определяется количество ионов меди, поглощенных ионитом?
10. Как подготовить ионообменную смолу к работе?
11. Что такое «обменная емкость» ионита, в каких единицах измеряется?
12. Зависит ли селективность ионообменника от его емкости?
13. В чем преимущество ионообменной хроматографии в отличие от плоскостной (бумажной)?
14. Как восстановить (регенерировать) хроматографическую ионообменную колонку (ИОК) для работы?
15. Как провести деионизацию воды с помощью ионообменников? Напишите уравнения реакций.
16. Каковы области применения, достоинства и недостатки ионообменной хроматографии?

Термические методы анализа (ТМА) основаны на взаимодействии вещества с тепловой энергией. Изменения агрегатного состояния и состава вещества обычно сопровождается поглощением или выделением теплоты в окружающее пространство. Измеряя эти тепловые эффекты, можно получить важную информацию о термических свойствах веществ. Наибольшее применение в анализе находят термические эффекты, которые являются причиной или следствием химических реакций. Реже используют методы, основанные на выделении или поглощении теплоты в результате физических процессов. При помощи метода термического анализа изучают зависимость температуры плавления, растворимости, теплоемкости и других свойств от состава системы. ТМА успешно используются для анализа металлургических материалов, минералов, силикатов, полимеров, фазового анализа почв, определения влаги в пробах.

Методы термического анализа в зависимости от регистрируемого параметра можно классифицировать:

- ✓ термогравиметрия (изменение массы при изменении температуры);
- ✓ термический и дифференциально-термический анализ (тепловые эффекты химических или физических процессов);
- ✓ термометрическое титрование (изменение температуры);
- ✓ энтальпиметрия (выделяемая или поглощаемая теплота);
- ✓ дилатометрия (изменение температуры);
- ✓ катарометрия (изменение температуры).

Результаты ТМА обычно представляются в виде термограмм, которые представляют собой кривые с пиками поглощения экзотермических или эндотермических эффектов или ступенчатые кривые, которые дают информацию о выделении или поглощении тепловой энергии, а также о потере массы в ре-

зультате испарения, разложения, окисления, деструкции в интервалах определенных температур.

Краткая характеристика некоторых видов ТМА.

Термогравиметрия (ТГ) – заключается в измерении потери массы исследуемого образца при изменении температуры. Кривые зависимости потери массы вещества (Δm) от температуры (T) называют термогравиграммami (ТГГ).

Часто изменение массы выражено не очень четко, тогда целесообразней построить дифференциальную кривую (ДТГ) в координатах $\Delta m/\Delta T = f(T)$ (рис. 6.1). Термогравиграмма позволяет следить за ходом превращения вещества в процессе нагревания. По потере массы можно судить о содержании определенного компонента, а также можно установить интервал температурной устойчивости разных форм вещества, в том числе гравиметрической формы. Интервал потери массы зависит от внешних факторов: скорости нагревания, массы осадка, скорости химической реакции при температуре, наличия посторонних веществ.

Термический (ТА) и дифференциально-термический анализ (ДТА) заключается в измерении температуры или разности температур в зависимости от количества подводимой или отводимой теплоты.

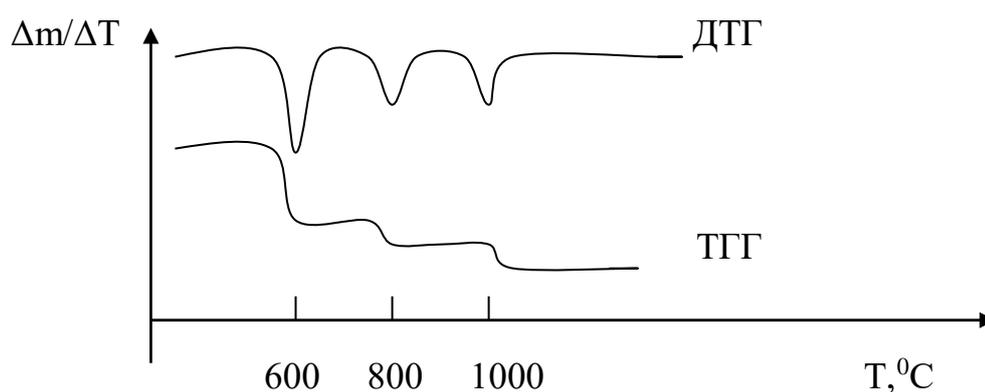


Рисунок 3 – Кривые ДТГ и ТГГ

В настоящее время аппаратура ДТА и ТГА соединена в один прибор, называемый дериватографом. Особенность прибора заключается в том, что эти два анализа проводят одновременно с одной и той же навеской исследуемого

вещества, при одних и тех же условиях проведения опыта. При этом одновременно записываются температура образца (кривая Т), разность температур образца и эталона (кривая ДТА), потеря массы (кривая ТГ), скорость потери массы (кривая ДТГ).

В основе метода термического анализа лежит исследование скорости изменения температуры системы по мере ее охлаждения или нагревания. Если при охлаждении в системе не происходит никаких изменений, сопровождающихся поглощением или выделением теплоты, то при этом ее температура плавно изменяется в соответствии с уравнением:

$$\Delta t_{\text{вещ}} / \Delta \tau = K \cdot (t_{\text{вещ}} - t_{\text{среды}}),$$

где $\Delta t_{\text{вещ}} / \Delta \tau$ – средняя скорость охлаждения вещества; $t_{\text{вещ}}$ – средняя температура вещества за промежуток времени; K – коэффициент, зависящий от свойств вещества, его теплоемкости, от теплопроводности среды и стенок сосуда; $t_{\text{среды}}$ – средняя температура среды.

Чем больше разность температур нагретого вещества и окружающей среды, тем больше скорость охлаждения системы. Но по мере охлаждения нагретого вещества его температура приближается к температуре окружающей среды, поэтому со временем скорость охлаждения уменьшается, в результате чего кривая охлаждения несколько изгибается в сторону от оси температур. Этот изгиб увеличивается по мере приближения температуры вещества к температуре окружающей среды. При достаточно большой разности температур вещества и окружающей среды кривую охлаждения можно считать прямой линией.

Если при охлаждении в системе происходят изменения, протекающие с выделением теплоты, то на кривой охлаждения образуется излом, соответствующий остановке или замедлению падения температуры вещества. Здесь температура практически не изменяется, пока не закончится превращение и не прекратится выделение теплоты. После этого снова начинается плавное охлаждение.

Построив кривую охлаждения данного вещества или смеси веществ, т.е. откладывая на оси абсцисс время, а на оси ординат – температуру, положе-

нию излома кривой определяют температуру фазового перехода (например, температуру плавления) данного вещества или смеси определенного состава.

В результате исследования нескольких сплавов с различным процентным содержанием компонентов получают серию кривых, число которых равно числу исследуемых смесей.

Определив температуру плавления чистых веществ и их смесей различного состава, можно построить диаграмму плавкости системы, если по оси ординат откладывать температуру плавления смеси, а по оси абсцисс – состав этой смеси в процентах содержания одного из ее компонентов.

Появлению изломов на кривых охлаждения смеси отвечает начало кристаллизации одного из компонентов. В результате этого концентрация другого компонента в жидкой фазе непрерывно возрастает, пока не будет получена эвтектическая смесь (это такая смесь компонентов, которая обладает самой низкой температурой кристаллизации). Затем начинается кристаллизация всех компонентов смеси одновременно. Если взять сразу смесь с эвтектической концентрацией компонентов, то она имеет кривую охлаждения того же типа, как и чистое вещество, т. е. с одной резкой остановкой понижения температуры на кривой охлаждения.

Лабораторная работа № 7

Термический анализ двухкомпонентной системы.

Цель работы: Ознакомится с методом термического анализа на примере одной из смесей. По кривым охлаждения для бинарных смесей нескольких составов построить диаграмму плавкости, и по ней определить состав контрольной смеси, состоящей из тех же компонентов.

Оборудование: семь пробирок, в которые вставлены термометры со шкалой на 100 °С и проволочные мешалки; штатив для пробирок; штативы с лапками для закрепления пробирки; большая пробирка с подставкой для использования ее в качестве воздушной рубашки; стакан емкостью 10 мл; спиртовка или водяная баня; аналитические весы; секундомер; полотенце.

Реактивы: нафталин – дифениламин; бензойная кислота – мочеви́на; нафталин – фенол.

Ход работы

1. Получить у лаборанта большие пробирки, термометры и мешалки.

В семь пробирок насыпают по 8 г смеси следующего состава, представленных в таблице 1.

Таблица 1 – Состав рабочих смесей веществ

Компоненты смеси	Количество вещества (г) в пробирке						
	1	2	3	4	5	6	7
Бензойная кислота и мочеви́на или др. пара веществ	8	6	5	4	3	2	0
	0	2	3	4	5	6	8

2. Нагреть пробирки и, когда смесь расплавится, **осторожно** погрузить в нее шарик термометра и мешалку. На стенках термометра могут образоваться кристаллы, в этом случае пробирку нагреть до расплавления этих кристаллов.

3. Закрепить пробирку вместе с погруженным в расплав термометром в лапке штатива и поставить в стакан. Верхний конец столбика ртути должен быть освещён, и находиться на уровне глаз работающего.

4. Сразу после закрепления пробирки начать запись в журнал температуры расплава, медленно помешивая его мешалкой. Отсчеты температуры делать через 30 сек.

Важно визуально отметить температуру, при которой появляются первые кристаллы, после этого помешивание расплава можно прекратить.

Наблюдение и запись температуры продолжать до тех пор, пока температура не будет близкой к комнатной. Результаты измерений занести в таблицу 2.

2 – Результаты измерений

Измерения (интервал 0,5 мин)	Температура смеси (°C) в пробирке						
	1	2	3	4	5	6	7
1-е и т.д.							

5. Окончив опыт, расплавить смесь, вынуть термометр и вытереть его фильтровальной бумагой.

6. Построить на *миллиметровой бумаге* кривые охлаждения для каждой смеси, так чтобы 1 мм на оси ординат соответствовал 0,5 °C, а на оси абсцисс – 0,5 мин.

7. Найти по изломам на кривых охлаждения температуры начала кристаллизации ($t_{\text{нач}}$) и окончания кристаллизации расплава ($t_{\text{э}}$) и записать их в таблицу 3 для всех смесей.

8. Построить диаграмму плавкости исследуемой смеси в координатах "температура плавления (ось ординат) – состав (ось абсцисс)". Для этого нанести точки $t_{\text{нач}}$ и $t_{\text{э}}$ на график, построенный в масштабе: по оси ординат 1 мм равен 0,5 °C, по оси абсцисс 1 мм равен 1 % . Соединить нанесенные точки линиями.

9. По кривым охлаждения определить длины эвтектических площадок для всех смесей (l) и записать в таблицу 3.

Таблица 3 – Основная таблица полученных результатов

№ смеси	Состав смеси (%)		Температура начала кристаллизации (°C)	Отвердевание эвтектики	
	Нафталин	Дифениламин		Температура (°C)	Продолжительность температурной остановки (мин).
1	2	3	4	5	6
1	100,0	0			
2	75,0	25,0			
3	62,5	37,5			
4	50,0	50,0			
5	37,5	62,5			
6	25,0	75,0			
7	10	100,0			

Методические указания: После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради (журнале), прикрепив графическую часть работы и сделайте общий вывод по работе.

Вопросы для контроля знаний

1. На чем основан термический анализ?
2. Назовите компоненты и фазы изученной вами системы.
3. Какой набор фаз в каждом поле полученной диаграммы?
4. Как примеси влияют на температуру плавления вещества?
5. Сформулируйте правило фаз Гиббса.
6. Чем отличаются кривые охлаждения смесей от кривых охлаждения чистых веществ и чем вызываются эти отличия?
7. Какими особенностями обладают эвтектики?
8. Определите число степеней свободы в каждом поле диаграммы и на линии эвтектики.
9. От чего зависит длина эвтектической площадки на кривой охлаждения?
10. Как отличить эвтектическую смесь от смеси любого другого состава?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

а) Основная литература

1. Юстратова В.Ф. Аналитическая химия. Количественный химический анализ [Электронный ресурс]: учебное пособие / Юстратова В.Ф., Микилева Г.Н., Мочалова И.А. — Электрон. текстовые данные. — Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2005. — 161 с. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/14352>.

2. Аналитическая химия: учебное пособие / А. И. Апарнев, Т. П. Александрова, А. А. Казакова, О. В. Карунина. — Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2015. — 92 с. — ISBN 978-5-7782-2710-1. — Текст: электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS: [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/91705.html>

б) Дополнительная литература

1. Митрофанова, В.И. Аналитическая химия [Электронный ресурс]: лаб. практикум. Ч. 1. Очистка вещества. Определение степени чистоты вещества / В. И. Митрофанова; АмГУ, ИФФ. - Благовещенск: Изд-во Амур.гос. ун-та, 2016. - 56 с. http://irbis.amursu.ru/DigitalLibrary/AmurSU_Edition/7397.pdf

2. Митрофанова В.И. Аналитическая химия [Электронный ресурс]: лаб. практикум. Ч. 3. Количественный анализ (гравиметрические и титриметрические методы) / В. И. Митрофанова; АмГУ, ИФФ. - Благовещенск: Изд-во Амур.гос. ун-та, 2018. - 218 с. - Б. ц. http://irbis.amursu.ru/DigitalLibrary/AmurSU_Edition/9480.pdf.

4. Аналитическая химия. Методы идентификации и определения веществ: учебник / М. И. Булатов, А. А. Ганеев, А. И. Дробышев [и др.] ; под редакцией Л. Н. Москвина. — Санкт-Петербург : Лань, 2019. — 584 с. — ISBN 978-5-8114-3217-2. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/112067>.

5. Аналитическая химия. Химический анализ: учебник / И. Г. Зенкевич, С. С. Ермаков, Л. А. Карцова [и др.]; под редакцией Л. Н. Москвина. — Санкт-Петербург : Лань, 2019. — 444 с. — ISBN 978-5-8114-3460-2. — Текст : элек-

тронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/123662/>

6. Кудряшова А.А. Химические реакции в аналитической химии с примерами и задачами для самостоятельного решения [Электронный ресурс]: учебное пособие / Кудряшова А.А.— Электрон. текстовые данные

8. Конюхов, В. Ю. Хроматография : учебник / В. Ю. Конюхов. — Санкт-Петербург : Лань, 2012. — 224 с. — ISBN 978-5-8114-1333-1. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/4044> .

9. Нечипоренко, А.П., Орехова, С.М., Кондратьева Н.Е., Успенская, М.В. Практическое руководство к лабораторным работам по физико-химическим методам анализа: хроматографические, электрохимические, спектральные. Теория и практика. Часть I: Учебное пособие. – СПб.: Университет ИТМО, 2016. – 187 с.

10. Хроматографические методы анализа: учебно-методическое пособие /Т.М. Гиндуллина, Н.М. Дубова – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 80 с.

11. Руководство для выполнения лабораторных работ (по дисциплине «Физико-химические свойства и оценка качества товаров» / Составитель Палфитов В.Ф. – Мичуринск: Изд-во Мичуринского государственного аграрного университета, 2005. – 48 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОСТИ И РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

При выполнении лабораторных работ по аналитической химии используются концентрированные кислоты, щелочи, щелочные металлы, токсичные органические вещества. При небрежном отношении к работе возможны несчастные случаи, попадание опасных веществ в глаза, на кожу, ожоги, возникновение пожаров. При работе в химической лаборатории необходимо строго соблюдать требования техники безопасности. Студенты несут ответственность за соблюдение правил поведения в химической лаборатории, техники безопасности при работе с химическими реактивами, посудой, оборудованием.

Все студенты обязаны выполнять **общие правила** поведения в химической лаборатории.

В химической лаборатории нельзя находиться в верхней одежде. Студенты должны работать в халатах, волосы должны быть убраны. Во время работы в лаборатории соблюдать чистоту, тишину и порядок, не отвлекать и не мешать выполнять работу другим студентам. Студенты могут находиться в лаборатории только с разрешения преподавателя или лаборанта. Не допускается присутствие в лабораториях посторонних лиц во время проведения работ.

Рабочее место должно содержаться в чистоте и порядке, его не следует загромождать бумагами, посудой и реактивами. Запрещается класть на рабочие столы одежду, вещи, сумки и любые посторонние предметы. Нельзя загромождать проходы между рабочими столами. В лаборатории запрещается принимать пищу и напитки, курить.

Категорически запрещается пробовать химические реактивы на вкус. Запах соединений определяют, осторожно направляя его пары легким движением руки. Нельзя подносить сосуд к носу и делать глубокий вдох.

Нельзя заглядывать в склянки и бутылки сверху, все наблюдения необходимо вести через боковую стенку сосуда. Необходимо следить, чтобы химические реактивы не попали на одежду, кожу. Во время работы нельзя подносить руки к лицу, глазам, волосам. Перед проведением каждой операции необходимо убедиться в исправности посуды и оборудования, правильном выборе химических реактивов. Лабораторные работы выполняются по два человека. Запрещается выполнять химический эксперимент одному.

Перед началом работы в химических лабораториях работающие должны изучить методику выполнения лабораторной работы, инструкции к приборам, последовательность выполнения операций. Прослушать текущий инструктаж преподавателя по проведению лабораторной работы.

Во время работы студенты должны соблюдать общие правила поведения и работы в химических лабораториях, выполнять требования техники безопасности при работе со щелочными металлами, кислотами и щелочами, нагревательными приборами, стеклянной посудой; меры противопожарной безопасности.

Продолжение приложения 1

1. Использовать химические реактивы, указанные в лабораторной работе, обращая внимание на формулы веществ, их концентрации и последовательность использования. Запрещается пользоваться реактивами без этикеток или с сомнительными надписями на них.

2. Часть реактивов находится на рабочих столах студентов. Это неопасные вещества, не обладающие токсичным действием – растворы кислот, оснований, солей, твердые соли, простые вещества, индикаторы. Вещества, представляющие опасность находятся в вытяжном шкафу – концентрированные кислоты и щелочи, раствор брома в воде, щелочные металлы, горючие или токсичные вещества.

3. Реактивы, находящиеся в вытяжном шкафу нельзя переносить на рабочее место. Все работы с ними необходимо проводить только в вытяжном шкафу. Возле вытяжного шкафа не следует создавать толчею, мешать друг другу.

4. Реактивы сразу после использования закрывать теми же пробками, сразу ставить на место. Передавать реактивы можно только в закрытом состоянии. Запрещается ходить с реактивами по аудитории.

5. Перед помещением реактивов в пробирку необходимо убедиться в ее чистоте и целостности. Нельзя использовать загрязненную или треснутую посуду.

6. Необходимый объем растворов измеряется мерными пробирками, пипетками или другой мерной посудой. Лишнее количество реактивов нельзя выливать обратно в склянку. Нельзя засасывать реактивы в пипетку ртом, нужно пользоваться резиновой грушей или дозатором.

7. При работе с кислотами следует наливать кислоту в воду. Запрещается наливать воду в кислоту, так как может произойти выброс кислоты вследствие сильного разогревания смеси.

8. При работе со щелочными металлами необходимо соблюдать особую осторожность, не допуская их соприкосновения с водой. Вынимать металлический натрий и калий следует только сухим пинцетом. Щелочные металлы нельзя брать руками. Керосин с поверхности кусочков металла удаляют фильтровальной бумагой. В реакции используют кусочки не больше горошины. Нельзя наклоняться над стаканом во время реакции.

9. Категорически запрещается выбрасывать остатки щелочных металлов в канализацию, урну.

10. В качестве нагревательных приборов используют электрические плитки с закрытой спиралью; водяные бани; спиртовки.

11. Перед зажиганием спиртовки следует убедиться, что она исправна, фитиль вытасчен на нужную высоту, а горловина и держатель фитиля сухие. Если спиртом смочен держатель фитиля и горловина спиртовки, при зажигании может произойти взрыв паров внутри.

12. Спиртовку можно зажигать только спичками, запрещается зажигать одну спиртовку от другой. Гасить спиртовку можно только одним способом – накрывать пламя фитиля колпачком. Нельзя задуть пламя, так как при этом

может произойти небольшой взрыв смеси паров спирта с воздухом и горящий спирт выбросится в лицо.

13. Горящую спиртовку нельзя наклонять, перемещать, ходить с ней по аудитории во избежание разлива и загорания спирта.

14. Пробирки, используемые для нагревания должны быть чистыми, сухими и целыми. Пробирка не должна быть наполнена содержимым более чем на треть.

15. Пробирку закрепляют в держалке в верхней части пробирки. Пробирку с содержимым предварительно прогревают во избежание ее растрескивания. Отверстие пробирки при нагревании должно быть направлено в сторону от всех работающих.

По окончании работы необходимо:

1. Проверить и привести в порядок рабочее место, приборы и аппараты, вымыть руки.
2. Грязную посуду складывают на специальные противни. Не следует оставлять грязную посуду на рабочем столе.
3. Содержимое пробирок после лабораторной работы сливают в специально отведенные емкости. Нельзя выливать химические реактивы в канализацию.

При возникновении очага возгорания необходимо немедленно сообщить об этом преподавателю.

При загорании твердых горючих веществ (мебель, пол, стены и т. д.) в качестве средств пожаротушения применяют песок, накидки из толстой ткани, огнетушители пенные и порошковые, воду. При возгорании ЛВЖ и ГЖ (спирт, бензол, и др.) применяют песок, накидки, любые огнетушители. Для тушения щелочных и щелочноземельных металлов используют сухой песок или порошковые огнетушители. Применять воду, пенные и углекислотные огнетушители нельзя. Для тушения электроприборов, находящихся под напряжением, применяют накидки, песок, порошковые и углекислотные огнетушители. Нельзя тушить водой и пенными огнетушителями.

При ожогах химическими веществами, особенно кислотами и щелочами, пораженный участок кожи быстро промывают большим количеством воды, затем на обожженное место накладывают примочку: при ожогах кислотой – из 2%-ного раствора пищевой соды, при ожогах щелочью – из слабого 1–2%-ного раствора уксусной кислоты.

При попадании брызг кислоты в глаза, их немедленно нужно промыть большим количеством воды и затем 3%-ным раствором пищевой соды. После этого пострадавшего необходимо немедленно доставить в медпункт.

При порезах рук стеклом необходимо удалить из раны мелкие осколки, затем промыть раны 2%-ным раствором перманганата калия или спиртом и, смазав йодной настойкой, забинтовать.

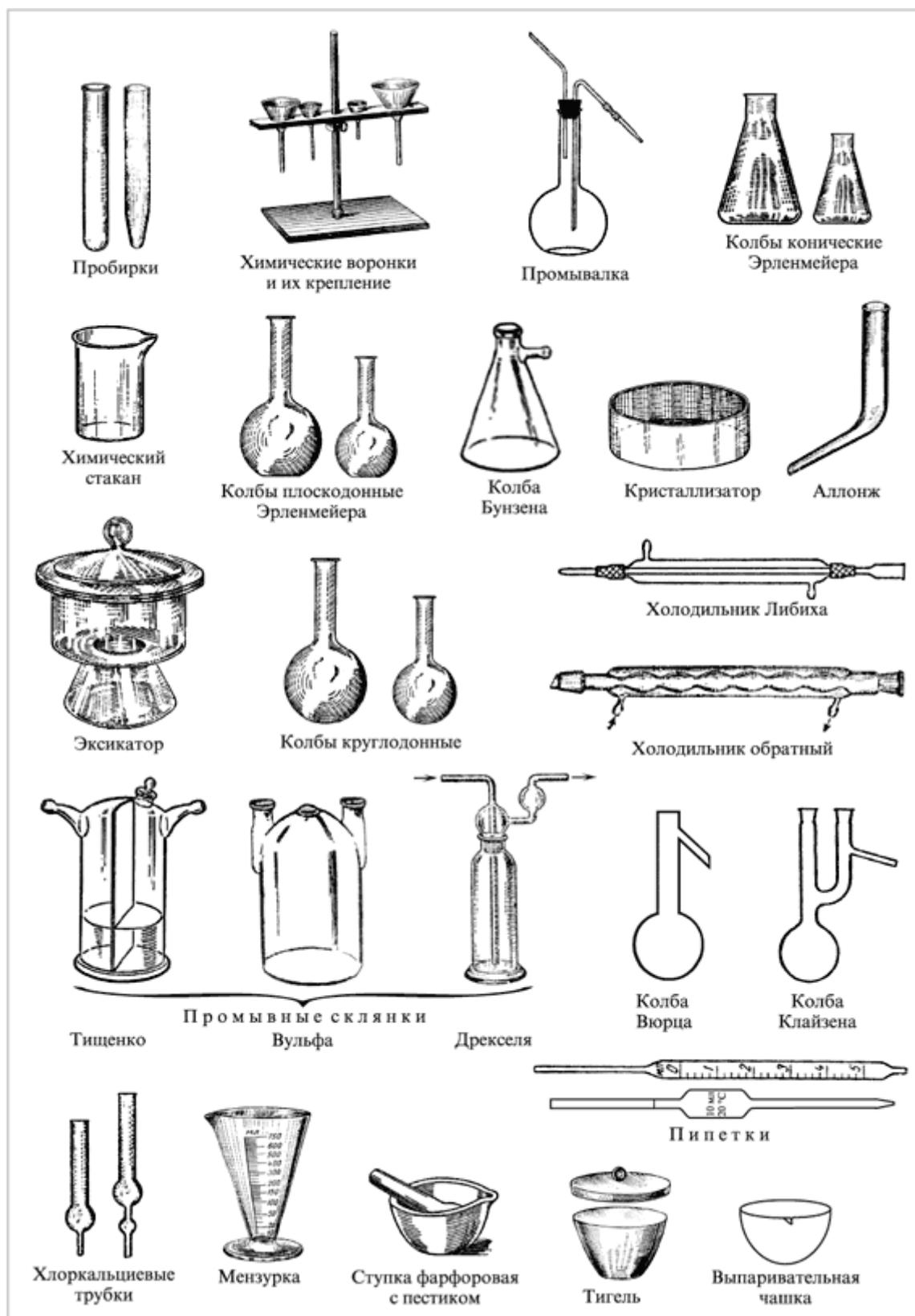
Продолжение приложения 1

При воспламенении одежды необходимо загасить огонь на горящем (не бегать!), набросив на него одеяло, халат, пальто и т.д. Погасив огонь, приступить к оказанию первой помощи.

Ядовитые вещества могут попасть в организм через пищеварительный тракт, дыхательные пути, иногда через кожу и слизистые оболочки. При всех случаях отравления необходимо доставить пострадавшего в медпункт или вызвать скорую помощь.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Посуда стеклянная



ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Разделение веществ



Рис. 37. Фильтрация

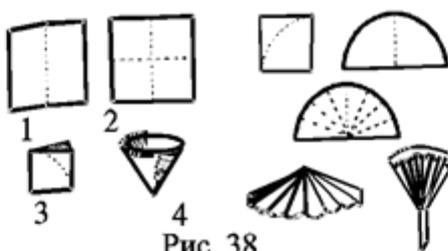


Рис. 38
Приготовление Фильтров
(гладкие и складчатые)



Рис. 41.
Промывалка

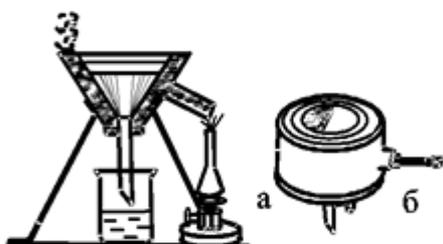


Рис. 39.
Воронки для горячего фильтрования

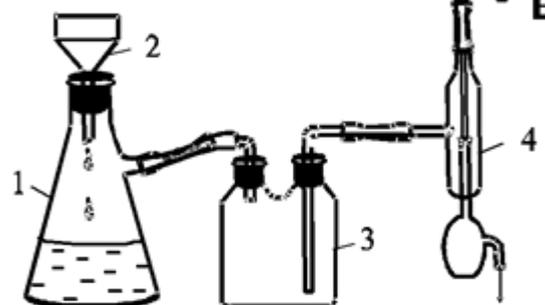


Рис. 40.
Прибор для фильтрования под вакуумом

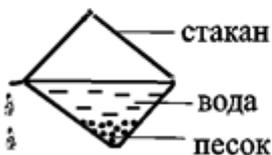


Рис. 42. Декантация

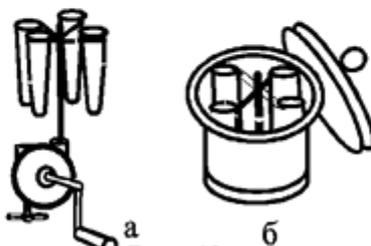


Рис. 43.
Центрифуги



Рис. 44. Разделение
несмешивающихся жидкостей

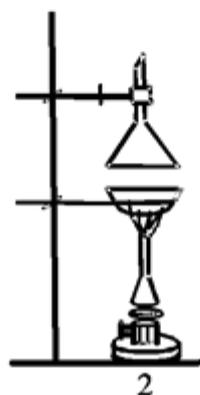


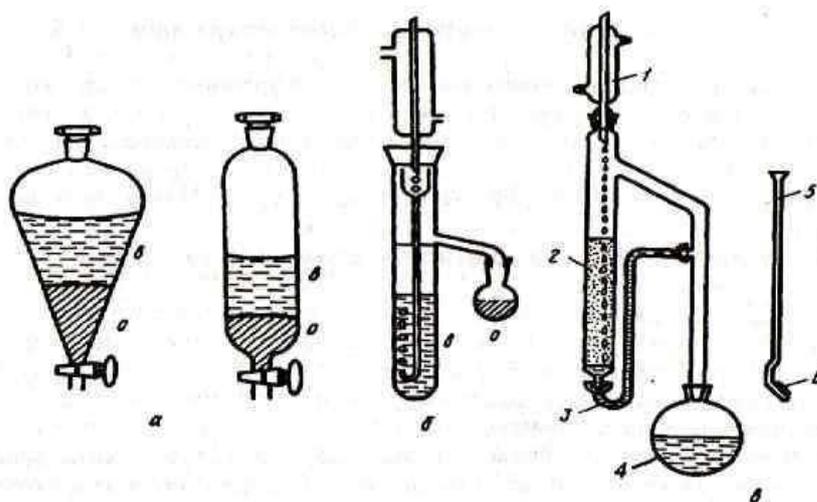
Рис. 45. Выпаривание



Рис.46. Фракционная перегонка

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Делительные воронки для экстракции



а – делительные воронки; ***б, в*** – приборы для непрерывной экстракции: 1 – холодильник; 2 – экстрагируемая жидкость; 3 – трубка возврата экстрагента; 4 – резервуар для экстрагента; 5 – воронка для диспергирования растворителя; 6 – пористый стеклянный диск.

48

Валентина Ивановна Митрофанова,
Доцент кафедры химии и естествознания АмГУ, канд. хим. наук

Аналитическая химия. Лабораторный практикум. IV-1 часть – физико-химические методы анализа.

Изд-во АмГУ. Подписано к печати

. Формат 60x84/16. Усл. печ. л.

2,56. Тираж _____. Заказ