

БУЗУЛУКСКИЙ ГИДРОМЕЛИОРАТИВНЫЙ ТЕХНИКУМ – ФИЛИАЛ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ОРЕНБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Учебно-методическая документация по освоению дисциплины

ОП.06 Основы аналитической химии

Специальность 35.02.20 Технология производства, первичной
переработки и хранения сельскохозяйственной продукции

Форма обучения очная

Бузулук, 2025 г.

Лекция №1.

Тема «Теоретические основы аналитической химии»

1 Вопросы

1.1. Классификация и методы аналитической химии.

1.2. Основной понятийный блок.

2 Краткое содержание вопросов

Классификация и методы аналитической химии. Аналитическая химия — наука о принципах и методах определения химического состава веществ или их смесей. Она занимается разработкой теоретических основ методов анализа и практическим воплощением этих методов.

Цель аналитической химии — определить, какие компоненты содержит исследуемый образец, и каково их количественное соотношение. Выделяют качественный и количественный анализ:

Качественный анализ — обнаружение компонентов образца, идентификация соединений.

Количественный анализ — определение количественного содержания компонентов в образце.

Классификация

Методы аналитической химии классифицируют по разным признакам, например:

По принципу получения аналитического сигнала. Выделяют химические, физические и физико-химические методы.

По цели анализа. Например, элементный анализ (определение элементного состава вещества), молекулярный/вещественный анализ (идентификация молекул в составе пробы), фазовый анализ (установление наличия и содержания отдельных фаз).

По количеству анализируемой пробы. Выделяют макро-, полумикро-, микро-, ультрамикро-, субмикро- и субультрамикроанализ.

Методы

Некоторые группы методов аналитической химии:

Химические — основаны на проведении химической реакции между изучаемым образцом и специально подобранными реактивами. Аналитический сигнал, возникающий в результате реакции, наблюдают, главным образом, визуально.

Физические — основаны на измерении какого-либо физического свойства веществ, являющегося функцией состава. Например, рефрактометрия — измерение относительных показателей преломления света.

Физико-химические — основаны на количественном изучении зависимости «состав — физическое свойство объекта». Аналитическим сигналом служит электрический потенциал, сила тока, сопротивление и др. или любой другой параметр, связанный определённой функциональной зависимостью с составом и концентрацией объекта исследования.

Основной понятийный блок.

Аналитическая химия - наука о методах определения состава вещества. Объектом исследования аналитической химии являются любые элементы окружающей нас среды — горные породы и минералы, воздух, почва, воды природные и промышленные, сточные, металлы и сплавы — продукция металлургии, продукция химической промышленности: лекарственные препараты, удобрения и пестициды, красители, взрывчатые вещества,

продукция сельского хозяйства, продукты питания и многое-многое другое вплоть до объектов космоса и живой клетки. Аналитическая химия позволяет решать проблемы экологии, геологии, медицины, криминалистики, контроля качества продукции и многие другие. Различают качественный и количественный анализ. Задача качественного анализа – обнаружение компонентов, входящих в состав исследуемого объекта. Т.е. другими словами, ставится задача определить какие компоненты входят в его состав. Задача количественного анализа – определение количественного содержания этих компонентов. Другими словами – сколько их содержится в исследуемом объекте. Проведение любого анализа связано с получением аналитического сигнала – это отклик определяемого компонента на оказанное воздействие. Это любой показатель, который можно наблюдать или измерить и который может быть использован для качественного и количественного определения. Аналитическим сигналом может служить какой-либо внешний эффект – изменение окраски раствора, выпадение осадка, выделение газа или он может быть представлен цифрами или кривыми на приборе. Следует различать принцип анализа, метод анализа, методику анализа. Принцип анализа – это некоторое явление природы, которое может предоставить исследователю интересующую его информацию. Метод анализа основывается на принципе, положенном в его основу. Например, явление поглощения света веществом (принцип анализа) лежит в основе метода анализа фотометрия; различие в сорбционной способности веществ лежит в основе хроматографии. Методика анализа – это описание проведения анализа, инструкция по его выполнению. Различают: элементный анализ, направленный на установление элементного состава объекта (независимо от того, в составе каких соединений эти элементы содержатся), и вещественный, цель которого – определение индивидуальных химических соединений. Структурный анализ позволяет установить пространственное строение молекул и структуру твердых тел. Функциональный анализ – содержание функциональных групп. Отдельное направление анализа – изучение поведения вещества во времени: контроль технологических потоков в ходе производственного процесса (производственный анализ), контроль воздушных потоков и природных вод при экологическом мониторинге окружающей среды, контроль изменения состава веществ при хранении (например, при хранении пищевых продуктов, лекарственных препаратов, пестицидов).

Лекция №2.

Тема «Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах»

1 Вопросы

1.1. Химическое равновесие.

1.2. Степень электролитической диссоциации.

1.3. Водородный и гидроксильный показатель.

2 Краткое содержание вопросов

Химическое равновесие.

Химическое равновесие в аналитической химии — состояние системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. В таком состоянии количественное соотношение между реагирующими веществами и продуктами реакции остаётся постоянным: сколько молекул продукта в единицу времени образуется, столько их и разлагается.

Концентрации реагентов и продуктов, отвечающие состоянию равновесия, называются равновесными.

Закон действия масс

Химическое равновесие устанавливается благодаря закону действия масс. Этот закон утверждает, что скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведённых в степени их стехиометрических коэффициентов.

Закон действия масс — теоретическая основа многих методов анализа, он устанавливает количественные соотношения между веществами после достижения равновесия.

Константа равновесия

Константа равновесия — постоянная величина, которая показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции (при данной температуре и концентрации).

Для обратимой реакции константа равновесия выражается как отношение произведений концентраций продуктов к произведениям концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

Значение константы равновесия позволяет определить направление реакции и оценить глубину её протекания.

Смещение химического равновесия

Изменение внешних условий может повлиять на скорость прямой и обратной реакций, что приводит к смещению химического равновесия. В результате система переходит в новое равновесное состояние с новыми концентрациями реагирующих веществ и продуктов реакции.

Направление смещения равновесия определяется принципом Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону той реакции, которая ослабляет это воздействие.

Степень электролитической диссоциации.

Степень электролитической диссоциации в химии — это отношение количества вещества электролита, распавшегося на ионы, к общему количеству растворённого вещества. Обозначается греческой буквой α («альфа»).

Формула $\alpha = n(\text{распавш.}) / n(\text{раств.})$, где:

$n(\text{распавш.})$ — число молекул, распавшихся на ионы;

$n(\text{раств.})$ — общее число растворённых молекул.

Степень диссоциации выражают в долях единицы или в процентах. Если $\alpha = 0$, то диссоциация отсутствует, если $\alpha = 1$ (100%), то электролит полностью распадается на ионы.

Факторы, влияющие на степень диссоциации

Природа электролита. Чем больше полярность химической связи и меньше прочность связи в веществе, тем выше степень диссоциации.

Концентрация раствора. При разбавлении раствора степень диссоциации увеличивается, а с увеличением концентрации — уменьшается.

Температура. Повышение температуры увеличивает степень диссоциации слабых электролитов, так как при нагревании равновесие процесса смещается вправо.

Природа растворителя. Чем выше полярность растворителя, тем больше степень диссоциации растворенного в нём вещества.

Классификация электролитов по степени диссоциации

По степени электролитической диссоциации электролиты делят на:

Сильные. Степень диссоциации близка к единице ($\alpha \approx 1$). К ним относятся большинство солей, щёлочи, некоторые кислоты (HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4).

Слабые. Степень диссоциации стремится к нулю ($\alpha < 1$). К слабым электролитам относят воду, ряд кислот (HF , H_2S , H_2CO_3), нерастворимые основания.

Между этими группами чёткой границы нет, одно и то же вещество может в одном растворителе проявлять свойства сильного электролита, а в другом — слабого.

Примеры

Для 0,1 М раствора CH_3COOH степень диссоциации равна 0,013 (1,3%), поэтому уксусная кислота — слабый электролит.

Для 0,1 М раствора NaCl степень диссоциации близка к единице ($\alpha \approx 1$), поэтому NaCl — сильный электролит

Водородный и гидроксильный показатель.

При протекании химических реакций с участием катионов водорода или гидроксид-ионов их концентрация может меняться в тысячи и даже миллионы раз. Пользоваться абсолютными значениями концентраций в этом случае неудобно. Поэтому, разрабатывая методы определения концентрации ионов водорода в водных растворах в 1909 г. датский химик Сёренсен ввел понятие водородного показателя pH. Показатель называется pH, по первым буквам латинских слов *potentia hydrogeni* — сила водорода. Вообще в химии сочетанием pX принято обозначать величину, равную $-\lg X$. Например, силу кислот часто выражают в виде $\text{pK}_a = -\lg K_a$.

Водородный показатель: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$. Так как в водном растворе равновесные концентрации катионов водорода и гидроксид-анионов взаимосвязаны (формула 1), то по аналогии с водородным был введён гидроксильный показатель:

Гидроксильный показатель: $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$ Прологарифмировав ионное произведение воды и, подставив приведённые выше обозначения, получим соотношение: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ Это выражение тоже называют ионным произведением воды, только записанным для логарифмических обозначений концентраций ионов. На практике выражения 1-4 используют для перевода значений логарифмических показателей в абсолютные значения концентраций ионов и наоборот.

Например:

Решим задачу: Вычислите pH, pOH и $[\text{OH}^-]$, если $[\text{H}^+] = 10^{-5}$ моль/л. Используя формулу 2 находим: $\text{pH} = -\lg 10^{-5} = 5$. В соответствии с уравнением 4: $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 5 = 9$. Применяя выражение 3 вычисляем: $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-9}$ моль/л.

Ответ: $\text{pH} = 5$, $\text{pOH} = 9$, $[\text{OH}^-] = 10^{-9}$ моль/л.

Характер среды выражают через величину водородного показателя. Проанализируем, какие значения принимает pH в растворах с разным содержанием катионов водорода или гидроксид-ионов. В чистой воде и нейтральных растворах концентрации катионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы и составляют 10^{-7} моль/л, поэтому водородный показатель равен гидроксильному показателю:

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л

$\text{pH} = \text{pOH} = -\lg 10^{-7} = 7$.

В кислых растворах концентрация катионов водорода больше концентрации гидроксид-ионов и, следовательно, больше чем 10^{-7} моль/л. Значит, водородный показатель принимает значения меньше семи: $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л $pH < 7$

В щелочных растворах концентрация гидроксид-ионов превышает концентрацию катионов водорода и, следовательно $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л. Значит, водородный показатель принимает значения больше семи: $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л $pH > 7$.

Для точного измерения pH используют специальные приборы – pH-метры, датчиками в которых служат электроды, чувствительные к катионам водорода. Для приблизительного измерения pH служат индикаторные полоски, представляющие собой фильтровальную бумагу, пропитанную специальным составом, включающим кислотно-основные индикаторы – вещества, которые изменяют окраску в зависимости от pH раствора.

Лекция №3

Тема «Окислительно-восстановительные реакции в химическом анализе»

1 Вопросы

1.1. Окислительно-восстановительные реакции.

1.2. Общая характеристика комплексных соединений.

2 Краткое содержание вопросов

Окислительно-восстановительные реакции.

Реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов, называются окислительно-восстановительными. Окислительно-восстановительными являются большинство лабораторных, промышленных и природных процессов, они являются основой жизнедеятельности (дыхание, обмен веществ, фотосинтез). О-в реакции лежат в основе многих аналитических методов: разложение металлических образцов кислотами, о-в титрование, потенциометрические методы. Окислители и восстановители. Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются восстановителями, а сам процесс отдачи электронов – окислением, т.е. во время реакции восстановитель окисляется и переходит в сопряженную окисленную форму. Атомы, молекулы или ионы, принимающие электроны, называются окислителями, а сам процесс присоединения электронов – восстановлением, т.е. окислитель, принимая электроны, восстанавливается и переходит в сопряженную восстановленную форму. $Red_1 + Ox_1 + n e^- \rightarrow Ox_2 + n e^- + Red_2$ (окисление), $Ox_2 + n e^- \rightarrow Red_2$ (восстановление) В о-в реакциях эти два процесса происходят одновременно. При этом окислители и восстановители всегда взаимодействуют в таких соотношениях, чтобы число принимаемых и отдаваемых электронов были одинаковы. Процесс окисления сопровождается увеличением степени окисления соответствующих элементов, а восстановления – наоборот, понижением степени окисления. Проявление о-в свойств атомов различных элементов зависит от положения элемента в периодической системе, его степени окисления в веществе и от характера свойств, проявляемых другими участниками реакции. Металлы в свободном состоянии могут быть только восстановителями, а в своих соединениях проявляют только положительные степени окисления. Наиболее часто в технике в качестве восстановителей применяются: Na, Ca, Zn, Al, C, CO и H₂. В периодах ПС с повышением порядкового номера элемента понижаются восстановительные свойства простых веществ, а окислительные свойства 2 возрастают и становятся максимальными у галогенов. Самый сильный окислитель фтор (F₂), но на практике чаще пользуются в

качестве окислителей кислородом, хлором и бромом. Неметаллы (исключая фтор) в свободном виде способны проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства. Соединения, в состав которых входят атомы элементов в своей максимальной положительной степени окисления, могут только восстанавливаться, выступая в качестве окислителей, например: HNO_3 (N5+), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Cr6+), PbO_2 (Pb4+), KMnO_4 (Mn7+). Соединения, содержащие элементы в их минимальной степени окисления, могут только окисляться, выступая в качестве восстановителей, например: H_2S (S 2-), NH_3 (N3-). Вещества, содержащие элементы в промежуточной степени окисления, способны проявлять как окислительные свойства (при взаимодействии с более сильными восстановителями), так и восстановительные (при взаимодействии с более сильными окислителями), например: HNO_2 , H_3PO_3 , FeSO_4 , Cr_2O_3 , S, I₂, Cl₂, нитриты, сульфиты. Основным принципом при составлении уравнений о-в реакций, как и любой другой химической реакции, является равенство числа одних и тех же атомов до и после реакции, а также равенство суммы зарядов исходных и конечных веществ. Общее уравнение всего процесса составляется таким образом, чтобы число электронов, отданных восстановителем, было равно числу электронов, присоединенных окислителем. При составлении уравнений о-в реакций применяются методы электронного баланса и метод электронноионного баланса (метод полуреакций).

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций:

1. Межмолекулярные реакции, в ходе которых окислитель и восстановитель находятся в разных веществах: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$
2. Внутримолекулярные реакции - окислитель и восстановитель (атомы разных элементов) находятся в составе одного вещества: $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$
3. Реакции диспропорционирования (самоокисления — самовосстановления) - атомы одного и того же элемента являются и окислителем, и восстановителем:
 $\text{Cl}_2 + 2\text{KOH} = \text{KCl} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

Общая характеристика комплексных соединений.

Комплексные (координационные) соединения в аналитической химии — это соединения, которые образуются в результате взаимодействия простых ионов или молекул, способных к самостоятельному существованию в растворе. Их общая характеристика включает особенности строения, виды, свойства и применение в аналитической химии.

Строение

Согласно координационной теории, в молекуле комплексного соединения:

Комплексообразователь (центральный ион) — обычно положительно заряженный ион (чаще всего металл).

Вокруг комплексообразователя расположены лиганды — ионы противоположного знака или нейтральные молекулы.

Комплексообразователь и лиганды образуют внутреннюю координационную сферу соединения.

Остальные ионы, не разместившиеся во внутренней сфере, находятся на более далёком расстоянии от центрального иона, составляя внешнюю координационную сферу.

Число лигандов, окружающих центральный ион, называется координационным числом. Наиболее часто встречаются координационные числа 6 и 4, реже — 2.

Виды

В аналитической химии используют, например:

Внутрикомплексные соединения — циклические неионные соединения, которые часто обладают свойствами, отличающимися от свойств ионов, из которых они образованы.

Комплексы с органическими реагентами — комплексонами, которые при взаимодействии с ионами металлов образуют внутрикомплексные соединения. Например, в комплексонометрии применяют комплексон III (трилон Б) — кислую двунатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

Свойства

Некоторые свойства комплексных соединений, важные для аналитической химии:

Устойчивость — определяется природой комплексообразователя и лигандов, температурой, природой растворителя, ионной силой раствора. Количественной характеристикой устойчивости комплекса служит константа устойчивости.

Интенсивная окраска — реакции образования комплексов, сопровождающиеся изменением окраски растворов или образованием окрашенных осадков, используют для обнаружения ионов.

Малая растворимость — в аналитической практике используются обычно хорошо растворимые или практически нерастворимые комплексы.

Применение

Реакции комплексообразования широко используют в аналитической химии для:

Обнаружения и маскировки ионов — например, ион NH_4^+ открывают реактивом Несслера по образованию труднорастворимого комплексного соединения красно-бурого цвета.

Разделения смеси ионов на аналитические группы — например, при анализе смеси катионов V и VI групп шестую группу катионов отделяют, действуя на смесь раствором аммиака, с которым эти катионы образуют растворимые аминокомплексы.

Растворения осадков, нерастворимых в воде, кислотах и щелочах — образование комплексов используют для растворения труднорастворимых соединений.

Лекция №4

Тема «Аналитические операции и реакции»

1 Вопросы

1.1. Общие и частные аналитические реакции.

2 Краткое содержание вопросов

Общие и частные аналитические реакции.

В аналитической химии различают общие и частные аналитические реакции. Эти понятия относятся к качественному анализу — методу обнаружения ионов в веществе.

Общие аналитические реакции

Общие реакции — это реакции, аналитические признаки которых одинаковы для многих ионов. Применяемый реагент также называют общим.

Такие реакции применяют для выделения и разделения ионов сложной смеси.

Осаждение гидроксидов, карбонатов, сульфатов, сульфидов. Эти реакции используют при анализе смеси катионов.

Реакция с нитратом серебра (AgNO_3). AgNO_3 — общий реагент на многие анионы I и II аналитических групп (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , I^-). Однако в среде 2 н. HNO_3 он избирательно осаждает только анионы II аналитической группы (Cl^- , I^-).

Частные аналитические реакции

Частные (характерные) реакции — это реакции, при которых различные реагенты образуют характерные соединения с одним ионом.

Некоторые виды частных реакций:

Селективные (избирательные). Дают одинаковый или сходный аналитический эффект с ограниченным числом ионов.

Специфические. Позволяют обнаружить один ион в присутствии других ионов по специфическому внешнему эффекту.

Лекция №5

Тема «Аналитические реактивы»

1 Вопросы

1.1. Растворители.

1.2. Кислоты.

1.3. Соли.

1.4. Соединения

2 Краткое содержание вопросов

Растворители.

Растворители используются в аналитической химии как среда для проведения аналитических реакций, а также для экстракции веществ из сложных смесей. Растворители создают гомогенную среду, обеспечивая контакт между реагирующими частицами (ионами, молекулами), и могут влиять на порядок и скорость химической реакций, химическое равновесие.

Классификация

Растворители в аналитической химии классифицируют по различным параметрам, например:

По химическому строению. Подразделяют на органические и неорганические. Органические растворители — алифатические и ароматические углеводороды, их галогено- и нитропроизводные, спирты, карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры и др.. Неорганические растворители — вода, легкоплавкие галогениды, оксогалогениды, азотсодержащие соединения (жидкий аммиак NH_3 и др.).

По кислотно-основным свойствам. Выделяют кислотные, основные и нейтральные растворители.

По физическим свойствам. Классификация может быть основана на температуре кипения, летучести, вязкости.

Свойства

Для аналитической химии важны, например:

Полярность. Растворители с высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \geq 40$) — полярные, с низкой — неполярные.

Способность ионизировать ковалентные связи. Выделяют ионизирующие растворители, которые вызывают ионизацию растворённого вещества, и неионизирующие — не вызывают ионизацию растворённых веществ.

Применение

Некоторые области применения растворителей в аналитической химии:

Приготовление растворов органических реагентов. Например, раствор дитизона для обнаружения ионов Zn^{2+} готовят на хлороформе или четырёххлористом углероде.

Экстракция. Вещество переходит из одной жидкой фазы (чаще всего — водного раствора) в другую (органическую), которая не смешивается с ней. Например, в качественном анализе иодид-ионы лучше растворяются в неполярном органическом растворителе (хлороформ, бензол), чем в полярном (воде).

Неводное кислотно-основное титрование. Неводные растворители используют, если необходимо изменить растворимость определяемых соединений или продуктов реакций, усилить или ослабить диссоциацию анализируемого компонента.

Кислоты.

Кислоты в аналитической химии — это вещества, которые используются для качественного и количественного анализа. Они применяются в реакциях, которые сопровождаются внешним эффектом: выпадением или растворением осадка, изменением окраски анализируемого раствора, выделением газообразных веществ.

Определение кислот в аналитической химии основано на протолитической теории (теория Бренстеда-Лоури). Согласно этой теории, кислоты — доноры протонов, то есть вещества, отдающие протоны.

Классификация

В аналитической химии используют сильные и слабые кислоты. Например:

Сильные кислоты — например, H_2SO_4 .

Слабые кислоты — например, CH_3COOH .

Для выполнения аналитических операций, например осаждения, необходимо поддерживать в исследуемом растворе постоянным значение концентрации водородных ионов (рН). Это достигается с помощью буферных растворов — смесей слабой кислоты и её соли.

Свойства

Кислотно-основное взаимодействие — обратимый перенос протона от молекулы кислоты к молекуле основания. При этом кислота, потеряв протон, превращается в сопряжённое с ней основание, а основание, приняв протон, становится сопряжённой кислотой.

Буферное действие — свойство некоторых растворов сохранять практически постоянным рН раствора при разбавлении и добавлении небольших количеств сильной кислоты.

Методы определения

Кислотно-основное титрование — титриметрический метод определения концентрации кислот, основанный на реакции нейтрализации: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$. Если в качестве рабочего раствора используется щелочь, метод называется алкаиметрией (измерение с использованием раствора щелочи), если — раствор сильной кислоты — ацидиметрией (измерение с использованием раствора кислоты).

Заместительное титрование (косвенное титрование) — к определяемому веществу добавляют специальный реагент, вступающий с ним в реакцию. Один из продуктов реакции затем оттитровывают раствором точно известной концентрации.

Расчеты

В аналитической химии расчёты, связанные с кислотами, включают, например:

Расчёт pH раствора — для одноосновной кислоты pH рассчитывают по формуле: $\text{pH} = \text{pK}(\text{HA}) - \lg \frac{c(\text{HA})}{c(\text{MA})}$. Для многоосновных кислот, диссоциирующих ступенчато (по двум, трём или более ступеням), расчёт pH возможен только путём решения системы уравнений.

Расчёт молярной массы химического эквивалента — для кислот молярная масса эквивалента рассчитывается из молярной массы с учётом числа ионов водорода, отщепляемых молекулой кислоты.

Соли.

Соли в аналитической химии — это электролиты, которые при диссоциации образуют катионы металлов и анионы кислотных остатков.

В качественном химическом анализе преимущественно имеют дело с водными растворами электролитов, поэтому аналитическими реакциями открывают образующиеся при диссоциации ионы. Для удобства обнаружения ионы делятся на аналитические группы.

При объединении ионов в группы используют сходство или различие их свойств в отношении действия некоторых реактивов, различную растворимость образуемых ими соединений и другие признаки.

Некоторые методы анализа, связанные с использованием солей в аналитической химии:

Аргентометрия. Метод основан на реакциях осаждения и использовании нитрата серебра AgNO_3 . Ион серебра образует достаточно большое количество нерастворимых в воде солей, что обуславливает его аналитические возможности.

Комплексометрическое титрование. В качестве титрантов используют вещества, способные образовывать прочные комплексы с анализируемым веществом. Наибольшее распространение в аналитической практике получила этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) и её натриевая соль — трилон Б.

Весовой анализ. Используют реакции осаждения, осадок отделяют от раствора фильтрованием, промывают, прокаливают, чтобы получить в виде чистого соединения известного состава.

Соединения.

В аналитической химии используются разные соединения, которые обладают аналитическими свойствами — химическими или физическими, позволяющими обнаружить вещество или определить его количество. Для анализа применяют соединения неорганической, органической природы, комплексные и, в некоторых случаях, радиоактивные.

Неорганические

Реагенты для осаждения. Например, нитрат серебра AgNO_3 , который образует малорастворимые соединения с ионами, подлежащими качественному или количественному определению.

Соосадители — малорастворимые соединения ионов, которые используют для выделения определяемых ионов из растворов. Например, гидроокиси алюминия и железа, фосфат железа.

Органические

Органические аналитические реагенты (ОАР). Вступают в реакции с веществами неорганической или органической природы с образованием продуктов, обладающих аналитическими свойствами. Некоторые области применения:

Обнаружение катионов и анионов с помощью органических реагентов, образующих с ионами комплексные соединения с интенсивной характерной окраской. Например, ализарин (реагент на ион Al^{3+}), дифенилкарбазид (реагент на ион Cr^{3+}).

Маскирование мешающих ионов — например, для маскирования ионов Fe^{3+} к анализируемому раствору добавляют винную, щавелевую или лимонную кислоту, которые связывают их в бесцветные растворимые комплексы.

Комплексные

Реакции комплексообразования используют для обнаружения и маскировки ионов, осаждения и растворения осадков, разделения смеси ионов. Например:

Открытие ионов проводят с помощью реакций образования комплексов, сопровождающихся изменением окраски растворов или образованием окрашенных осадков.

Разделение смеси ионов на аналитические группы — например, при анализе смеси катионов V и VI групп шестую группу катионов отделяют, действуя на смесь раствором аммиака, с которым эти катионы образуют растворимые аминокомплексы.

Радиоактивные

Радиоактивные изотопы используют в радиометрическом анализе — методе анализа химического состава веществ, основанном на использовании радиоактивных изотопов и ядерных излучений. Например:

Прямое радиометрическое определение — определяемый ион осаждают в виде нерастворимого осадка избытком реагента известной концентрации, содержащего радиоактивный изотоп с известной удельной активностью. После осаждения устанавливают радиоактивность осадка или избытка реагента.

Метод изотопного разбавления — к анализируемой смеси добавляют некоторое количество определяемого вещества, содержащего в своём составе радиоактивный изотоп с известной радиоактивностью. Затем выделяют часть определяемого вещества в чистом состоянии и измеряют радиоактивность выделенной порции вещества.

Лекция №6

Тема «Методы качественного анализа»

1 Вопросы

1.1. Методы отбора проб, разложения проб, разделения и концентрирования компонентов проб.

1.2. Обнаружения и идентификации компонентов в пробе, количественного определения компонентов в пробе, обработки результатов анализа

2 Краткое содержание вопросов

Методы отбора проб, разложения проб, разделения и концентрирования компонентов проб.

Проба - маленькая часть всего анализируемого объекта. По маленькой части судят о качестве всего объекта, поэтому любая проба должна быть, в первую очередь, представительной.

Пробу называют представительной, если ее состав и свойств идентичны среднему составу и свойствам всего анализируемого объекта.

Виды проб. Генеральная проба - первичная, отбирается от объекта анализа, она может быть большой (от 1 кг до 5 т), поэтому ее сокращают до лабораторной (от 25 г до 1 кг), которую делят на три части: для предварительных исследований; для непосредственного анализа (анализируемая проба); для арбитражного анализа (для повторного анализа другой аналитической лабораторией в случае несогласия заказчика с результатами анализа). Отбор проб производится строго в соответствии с указаниями в методиках или в инструкциях; число проб для параллельных определений; материал пробоотборников (стекло, полиэтилен), его прозрачность; объем или масса пробы; требования консервирования; правила транспортировки (герметичность, термостатирование и др.). Отбор проб объектов окружающей среды производится двумя-тремя лицами, составляется акт отбора по соответствующей форме и подписывается всеми участниками.

Отбор газообразных проб. Газообразные пробы состоят из газов, паров летучих жидкостей, аэрозолей. Аэрозоль - дисперсная система, состоящая из дисперсионной среды ~ газа, в которой распределена дисперсная фаза - жидкость (туман, облака) или твердая (дым, пыль). Отбор проб производят с помощью аспираторов (насосы с регулируемой скоростью прокачки воздушных масс) в газовые пипетки; в сосуды Зайцева или Рихтера, заполненные поглотительными растворами; в трубки-ловушки с сорбентами; аэрозоли отбирают на аналитические фильтры АФА, АХА. Отбор газообразных проб из замкнутой емкости (воздух рабочее! зоны - цех, камера и т.д.) производят в разных точках и, в зависимости от цели анализа, смешивают или анализируют отдельно каждую пробу. Отбор проб промышленных выбросов производится из потока методом продольных струй или методом поперечных сечений.

Отбор проб жидкостей. Различают гомогенные и гетерогенные жидкие системы. Гомогенные жидкие системы в общей емкости по возможности тщательно перемешивают и отбирают в стеклянную или полиэтиленовую тару в одну общую или в несколько пробоотборников в соответствии с указаниями в методике или в инструкции. При невозможности перемешивания пробы отбирают на разной глубине и в разных местах батометрами. Батометр - специальный пробоотборник, представляющий собой цилиндрический сосуд (1-3 л) с длинной ручкой, на которую нанесена шкала (м, см). Пластинки дна и крышки цилиндра при вертикальном погружении в толщу жидкости открываются, при извлечении - закрываются. Отбор гомогенной жидкости из потока производят через определенные интервалы времени и в разных местах. Жидкие гетерогенные системы гомогенизируют или проводят расслоение (центрифугирование, вибрация и др.) и отбирают для анализа и жидкую и твердую фазы. Отбор проб твердых веществ. При отборе твердых проб различают объекты анализа, которые представляют собой монолиты, кусковые, сыпучие системы. Для отбора представительной пробы монолитного объекта (слиток, стержень и т.д.) производят сверление в разных местах объекта, сфужки, опилки собирают и перемешивают. Кусковые ~ отбирают каждую двадцатую, пятидесятую, сотую гачку, вагонетку, упаковку из партии образца, подлежащего анализ, перемешивают, измельчают, усредняют, сокращают. Масса представительной пробы $t = Kd^J$, где K - эмпирический коэффициент пропорциональности, характеризующий степень неоднородности распределения определяемого компонента в образце, меняется в пределах 0,02-1; J - наибольший диаметр

неоднородных частиц. Сыпучие материалы тщательно перемешивают и отбирают в разных местах емкости и на разной глубине специальными щупами пробоотборниками. Хранение и консервация проб. Допустимый промежуток времени между отбором анализом зависит от состава пробы, природы определяемых компонентов и условий хранения. Чем больше вероятность изменения состава и содержания определяемых компонентов в пробе, тем скорее должен быть проведен анализ. Если невозможно провести анализ сразу после отбора, пробу консервируют в соответствии с рекомендациями утвержденных инструкций. Причины погрешностей при отборе, транспортировке, хранении проб: - потери в виде пыли при измельчении (до 3 %); - потери летучих продуктов (изменение температуры при измельчении, транспортировке или хранении); - потери вследствие адсорбции компонентов на стенках пробоотборников; - потери вследствие внесения загрязнений со стенок пробоотборников или ступок и пестиков при измельчении пробы; - изменение состава анализируемого образца за счет химических реакций (взаимодействие с компонентами атмосферы, ОВР и др.).

Подготовка пробы к анализу.

Включает:

- 1) высушивание;
- 2) переводение пробы в раствор;
- 3) устранение влияния мешающих компонентов;
- 4) разделение и концентрирование компонентов.

Высушивание образцов. Для правильного установления состава объекта анализа и получения достоверных результатов необходимо удалить влагу из анализируемого образца: 1) высушить пробу до постоянной массы или 2) определить содержание воды в анализируемой пробе. Вода в твердых пробах: - адсорбированная (на поверхности пробы твердого вещества); - сорбированная (щелями и капиллярами аморфных веществ); - окклюдирующая (полостями при формировании вещества); 3) кристаллизационная (неотъемлемая часть структуры вещества, $\text{BaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$); - конституционная (неотъемлемая часть структуры вещества, выделяющаяся при нагревании, $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$). Высушивание производят в сушильных шкафах, (105-120°C), в установках с инфракрасными источниками тепла, в вакуумных печах, в эксикаторах (над влагопоглощающими веществами: CaSO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, P_4O_{10} , плавный КОН, силикагель и др.). Жидкости, содержащие относительно большое количество воды, высушивают в два этапа: сначала проводят экстракцию, или фракционную перегонку, или дистилляцию и т. д., а затем досушивают с помощью химических осушающих реагентов и сорбентов. Газы осушают химическими реагентами и вымораживанием. Для проведения анализа чаще всего требуется, чтобы проба представляла собой жидкий образец. В аналитической практике используют «мокрые» и «сухие» способы перевода проб веществ в раствор.

Мокрые - 1) растворение в воде; в воде с небольшими добавками кислот для предотвращения гидролиза; в органических растворителях или их смесях; 2) разложение в сильных кислотах и их смесях. Сухие (термическое разложение) - пиролиз; сухое озонирование; сплавление.

Обнаружения и идентификации компонентов в пробе, количественного определения компонентов в пробе, обработки результатов анализа

Обнаружение и идентификация компонентов в пробе — часть качественного химического анализа. Его задача — дать информацию о том, какие элементы или их соединения входят в состав анализируемого объекта. В зависимости от природы аналита выделяют разные виды качественного анализа:

- Элементный — обнаружение всех элементов, входящих в состав образца.
- Молекулярный — идентификация молекул образца.
- Вещественный — установление вещественного состава.
- Фазовый — идентификация отдельных фаз гетерогенной системы.

При исследовании неизвестного образца качественный анализ всегда предшествует количественному определению, так как выбор метода количественного анализа зависит от качественного состава анализируемого вещества.

Количественное определение компонентов в пробе — часть количественного химического анализа. Его задача — установить содержание компонентов в образце. При проведении количественного анализа измеряют аналитический сигнал — физическую величину, связанную с количественным составом пробы. Затем выполняют расчёт количества определяемого вещества в пробе. Результат анализа выдают в виде численной величины массы или концентрации.

Обработка результатов анализа, особенно компьютерная, — важная часть аналитической химии. Для оптимизации условий анализа используют теорию информации, теорию распознавания образов и другие разделы математики. Компьютеры применяют не только для обработки результатов, но и для управления приборами, учёта помех, градуировки, планирования эксперимента.

Для количественного анализа очень важны метрологические характеристики методов и приборов. В связи с этим аналитическая химия изучает проблемы градуировки, изготовления и использования образцов сравнения (в том числе стандартных образцов) и других средств обеспечения правильности анализа.

Лекция №7

Тема «Качественный анализ катионов»

1 Вопросы

1.1. Дробный качественный анализ.

1.2. Систематический качественный анализ

2 Краткое содержание вопросов

Дробный качественный анализ.

Дробный качественный анализ в аналитической химии — это обнаружение иона или вещества в анализируемой пробе с помощью специфического реагента в присутствии всех компонентов пробы.

Такой анализ проводят с отдельными порциями раствора или порошка пробы. Для его проведения используют характерные качественные реакции, которые присущи только данному иону или веществу, или применяют маскирование мешающих веществ.

Дробный анализ обычно применяют, когда исследуют известный объект и требуется установить наличие или отсутствие в нём некоторых компонентов.

Систематический качественный анализ.

Систематический анализ в аналитической химии — это определённая последовательность выполнения аналитических реакций, при которой каждый компонент обнаруживают после того, как будут обнаружены и удалены мешающие компоненты.

Процесс систематического анализа:

1. С помощью групповых реагентов из смеси выделяют группы катионов.
2. Внутри каждой группы с помощью тех или иных реакций разделяют и обнаруживают индивидуальные катионы.

Разделение проводят в определённой последовательности на основе сходства аналитических свойств компонентов смеси.

Систематический анализ используют, в основном, для обнаружения ионов в сложных многокомпонентных смесях.

Существует несколько разновидностей систематического анализа, среди них — сероводородный, аммиачно-фосфатный и кислотно-основной.

Лекция №8

Тема «Качественный анализ анионов»

1 Вопросы

1.1. Анионы первой, второй аналитических групп

2 Краткое содержание вопросов

Анионы первой, второй аналитических групп.

Анионы первой аналитической группы образуют с катионом Ba^{2+} соли, малорастворимые в воде, но, за исключением сульфата бария, хорошо растворимые в разбавленных минеральных кислотах.

Некоторые анионы первой группы: сульфат-ион (SO_4^{2-}); сульфит-ион (SO_3^{2-}); карбонат-ион (CO_3^{2-}); фосфат-ион (PO_4^{3-}); силикат-ион (SiO_3^{2-}); борат-ион ($B_4O_7^{2-}$); тиосульфат-ион ($S_2O_3^{2-}$); хромат-ион (CrO_4^{2-}); оксалат-ион ($C_2O_4^{2-}$).

Выделить анионы первой группы в виде осадка можно с помощью группового реагента — хлорида бария $BaCl_2$ — только в нейтральной или слабощелочной среде.

Анионы второй аналитической группы включают анионы-восстановители, которые в водных растворах способны восстанавливать йод I_2 до иодид-ионов I^- или обесцвечивать водный сернистый раствор перманганата калия $KMnO_4$.

Некоторые анионы второй группы: хлорид-ион (Cl^-); бромид-ион (Br^-); иодид-ион (I^-); тиоцианид-ион (NCS^-); сульфид-ион (S^{2-}).

Групповым реагентом на анионы второй группы является нитрат серебра $AgNO_3$ в присутствии азотной кислоты HNO_3 . Хлорид бария $BaCl_2$ с анионами второй группы осадков не образует.

Лекция №9

Тема «Гравиметрический анализ»

1 Вопросы

- 1.1. Интенсивность аналитического сигнала.
- 1.2. Точность гравиметрического анализа.
- 1.3. Определяемый компонент.
- 1.4. Осаждаемую и весовую формы осадка

2 Краткое содержание вопросов

Интенсивность аналитического сигнала.

Интенсивность аналитического сигнала в химии — это числовое значение свойства, связанного с количественным содержанием анализируемого компонента.

В зависимости от метода анализа, интенсивностью аналитического сигнала может быть, например:

Масса высушенного или прокалённого осадка (в гравиметрии).

Объём раствора реагента, израсходованный на реакцию (в титриметрии).

Оптическая плотность раствора (в фотометрии).

Интенсивность излучения пламени в определённой области спектра (в эмиссионной спектроскопии).

Сила тока, протекающего через исследуемый раствор (в вольтамперометрии).

Количество электричества, затраченного на электрохимическую реакцию (в кулонометрии).

Точность гравиметрического анализа.

Гравиметрический анализ (гравиметрия, весовой анализ) в химии отличается высокой точностью. Обычно погрешность определения составляет 0,1–0,2%, иногда — 0,005–0,01%.

Это связано с тем, что метод основан на точном измерении массы аналита или его составных частей, выделенных в виде соединений точно известного состава. Например, при определении содержания соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ион Fe^{3+} выделяют в виде соединения Fe_2O_3 , которое взвешивают, а по массе продукта реакции рассчитывают массу аналита.

Методика

Для достижения высокой точности важно соблюдать некоторые условия проведения гравиметрического анализа:

Расчёт навески. Чем больше навеска, тем выше точность, но большое количество осадка трудно отмыть от примесей. При уменьшении навески возрастает относительная ошибка анализа даже при незначительных потерях осадка.

Осаждение определяемого компонента. Осадок должен быть малорастворимым, чистым (лучше кристаллические осадки, чем аморфные) и легко переходить в гравиметрическую форму.

Фильтрование и промывание осадка. От тщательности выполнения этих операций в значительной мере зависит точность результатов анализа.

Факторы

Кроме погрешностей взвешивания, при выполнении операций анализа возникают и другие погрешности. Они могут быть вызваны потерями вещества в ходе анализа, загрязнением гравиметрической формы посторонними веществами вследствие соосаждения и другими причинами. Всё это увеличивает общую погрешность гравиметрического метода, которая в большинстве случаев составляет 0,2–0,4%.

При использовании полу- и микровесов, позволяющих взвешивать с погрешностью соответственно $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ и $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ г, и специальных мерах для уменьшения и устранения других видов погрешностей точность некоторых гравиметрических определений (электрогравиметрического, например) может достигать 0,01%. Однако подобная точность

требуется только в особых случаях, например при изучении стехиометрического состава веществ и материалов, при определении атомных масс элементов, средних и высоких содержаний благородных металлов.

Стандарты

Для проверки точности гравиметрического анализа в химии не используются химические стандарты. Количество анализируемого вещества рассчитывают исходя из массы гравиметрической формы и уравнения реакции, связывающей это вещество с гравиметрической формой.

Определяемый компонент.

Определяемый компонент (аналит) в аналитической химии — это дискретная частица, которая определяется в анализируемой пробе вещества объекта анализа. Под компонентом понимают химический элемент, изотоп, молекулу, радикал, функциональную группу, группу или класс химических соединений, обладающих определёнными однородными химическими или физическими свойствами.

Цель анализа — установить качественный или количественный состав определяемого компонента.

Виды

Некоторые виды определяемых компонентов в аналитической химии:

Химические элементы — элементный анализ.

Ионы — анализ растворов электролитов (солей, кислот, оснований).

Молекулы — молекулярный (вещественный) анализ.

Функциональные группы — функциональный анализ органических соединений.

Группы или классы химических соединений — например, сумма углеводов, сумма поверхностно-активных веществ.

Методы определения

Для определения определяемых компонентов используют аналитические признаки — свойства анализируемого вещества или продуктов его превращения, которые позволяют судить о наличии в нём тех или иных компонентов. Характерные аналитические признаки — цвет, запах, угол вращения плоскости поляризации света, радиоактивность и др..

Также применяют аналитические реакции — химические превращения анализируемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками. Чаще всего используют реакции: образования окрашенных соединений, выделение или растворение осадков, выделение газов.

Требования

При выборе метода определения определяемого компонента учитывают, что концентрация компонента в анализируемых образцах может меняться в широких пределах, при этом масса или объём проб могут быть не лимитированы или очень малы. Поэтому при выборе метода необходимо руководствоваться чувствительностью — минимальным количеством вещества, которое можно обнаружить данным методом.

Для контроля правильности анализа используют стандартные образцы — образцы материалов, содержание компонентов в которых известно с высокой точностью. Также применяют метод добавок (способ «введено — найдено»), когда к анализируемой пробе добавляется точно известное количество определяемого компонента.

Осаждаемую и весовую формы осадка

Осаждаемая форма осадка в аналитической химии — это соединение, которое выделяют из анализируемого раствора при действии реактива-осадителя. Например, при определении SO_4^{2-} -иона осаждаемой формой является BaSO_4 (белый кристаллический осадок). При определении Fe^{3+} -иона осаждаемой формой является $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (красно-бурый осадок).

Весовая форма осадка — это соединение, в виде которого взвешивают осадок определяемого вещества после прокаливании. Осаждаемая и весовая формы могут отличаться по составу, а иногда они совпадают. Например, в случае определения Fe^{3+} -иона: осаждаемая форма — $\text{Fe}(\text{OH})_3$, весовая форма — Fe_2O_3 .

Требования к осаждаемой форме:

должна обладать достаточно малой растворимостью для обеспечения практически полного выделения определяемого вещества из раствора;

осадок должен получаться в форме, удобной для отделения его от раствора фильтрованием;

осаждаемая форма должна легко и нацело переходить в весовую форму.

Требования к весовой форме:

состав весовой формы должен точно соответствовать химической формуле;

весовая форма должна быть химически устойчива: не изменять свой состав при поглощении паров воды или углекислого газа из воздуха, разлагаться при высоких температурах и т.д.;

содержание определяемого элемента в весовой форме должно быть возможно меньшим.

Лекция № 10

Тема «Титриметрический анализ»

1 Вопросы

1.1. Титрование. Титрант. Точка эквивалентности.

1.2. Индикаторы. Конечная точка титрования.

1.3. Степень оттитрованности

2 Краткое содержание вопросов

Титрование. Титрант. Точка эквивалентности.

Титрование, титрант и точка эквивалентности — понятия, связанные с титриметрическим анализом — методом количественного анализа в аналитической химии. Эти термины обозначают разные аспекты процесса титрования, реагента (титранта) и момента, когда количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству определяемого вещества.

Титрование

Титрование — операция добавления титранта к анализируемому веществу. Метод основан на стехиометрической химической реакции между анализируемым компонентом и добавляемым к раствору реагентом, концентрация которого известна.

Особенности титрования:

Реакция происходит до полного завершения.

Ход реакции контролируют соответствующим способом, например, измеряя электрический потенциал с помощью датчика (потенциометрический метод) или наблюдая за изменением цвета.

Измерив объём раствора, потраченного на титрование, на основе стехиометрического соотношения реакции можно рассчитать содержание анализируемого вещества.

Титрант

Титрант — реагент с точно известным титром (концентрацией), добавляемый к исследуемому раствору для количественного анализа содержащихся в нём веществ или их элементов (ионов, функциональных групп).

Виды титрантов:

Первичные — характеризуются точно известной концентрацией, их готовят из химически чистых веществ.

Вторичные — готовятся, когда невозможно сразу получить титрант точной концентрации: предварительно готовят раствор приблизительной концентрации, а затем его стандартизируют.

Точка эквивалентности

Точка эквивалентности — момент титрования, когда число эквивалентов добавляемого титранта эквивалентно или равно числу эквивалентов определяемого вещества в образце.

Особенности точки эквивалентности:

В некоторых случаях наблюдают несколько точек эквивалентности, следующих одна за другой, например, при титровании многоосновных кислот или при титровании раствора, в котором присутствует несколько определяемых ионов.

На графике кривой титрования присутствует одна или несколько точек перегиба, соответствующих точкам эквивалентности.

Методы определения точки эквивалентности:

С помощью индикаторов — перед началом титрования в исследуемый раствор добавляют несколько капель индикатора и начинают по каплям добавлять титрант. Как только раствор вслед за индикатором изменяет свой цвет, титрование прекращают, этот момент приблизительно и есть точка эквивалентности.

С помощью инструментальных методов — например, потенциометрического или спектрофотометрического метода.

Индикаторы. Конечная точка титрования.

Индикаторы в аналитической химии — вспомогательные вещества, которые позволяют установить конечную точку титрования (КТТ) — момент, когда реакция между определяемым веществом и титрантом закончена. КТТ, как правило, совпадает с точкой эквивалентности (ТЭ), но чаще всего не совпадает с ней из-за погрешностей в анализе.

Индикаторы

Для установления КТТ используют различные индикаторы, например:

Кислотно-основные — органические (реже неорганические) соединения, изменяющие структуру и цвет в зависимости от кислотности среды. Например, фенолфталеин (бесцветный при $\text{pH} < 8,2$ и пурпурный при $\text{pH} > 9,8$), метиловый оранжевый (красно-оранжевый при $\text{pH} < 3,1$ и жёлтый при $\text{pH} > 4,4$).

Окислительно-восстановительные — изменяют окраску в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала системы. Как правило, служат вещества, которые сами

подвергаются окислению или восстановлению, причём окисленная и восстановленная формы имеют различную окраску.

Металлохромные — образуют с катионами металлов окрашенные комплексы, по цвету отличающиеся от самих индикаторов. Например, эриохромовый чёрный Т, ксиленоловый оранжевый.

Конечная точка титрования (КТТ)

КТТ — это момент титрования, в котором некоторое свойство раствора (например, его окраска) показывает заметное (резкое) изменение. Важно, чтобы изменение окраски происходило не постепенно, а в результате добавления всего одной «лишней» капли титранта.

Особенности установления КТТ с использованием индикаторов:

В большинстве случаев индикатор вводят в анализируемый раствор, тогда его называют внутренним.

Если отбирают каплю раствора и смешивают её с индикатором на белой фарфоровой пластинке или фильтровальной бумаге, то индикатор называют внешним.

Степень оттитрованности.

Степень оттитрованности (f) в аналитической химии — это отношение количества оттитрованного вещества к его исходному количеству в анализируемом растворе.

Термин используется в титриметрическом анализе — методе количественного анализа, основанном на измерении объёма раствора реактива точно известной концентрации (титранта), расходуемого для реакции с определяемым веществом.

Формула расчета

Степень оттитрованности (f) вычисляют как отношение объёма титранта, добавленного в данный момент титрования, к исходному объёму определяемого вещества:
 $f = V_T / V_0$, где:

V_T — объём титранта, добавленный к моменту титрования;

V_0 — исходный объём определяемого вещества.

Степень оттитрованности выражают в долях единицы или в процентах.

Применение

Степень оттитрованности (f) характеризует ход титрования и позволяет:

Построить кривую титрования — графическое изображение зависимости изменения концентрации определяемого вещества или некоторого связанного с ним свойства раствора от объёма добавленного титранта или степени оттитрованности.

Оценить погрешность титрования — кривая титрования позволяет проследить за изменением свойств раствора и выбрать индикатор для установления конечной точки титрования.

Лекция №11

Тема «Кислотно-основное титрование»

1 Вопросы

1.1. Индикаторы метода кислотно-основного титрования.

1.2. Теории индикаторов. Техника титрования.

2 Краткое содержание вопросов

Индикаторы метода кислотно-основного титрования.

В методе кислотно-основного титрования в аналитической химии используют кислотно-основные индикаторы (pH-индикаторы) — органические соединения, которые меняют цвет в растворе при изменении кислотности (pH). Это помогает определить точку эквивалентности — момент, при котором вступили в реакцию стехиометрические количества кислоты и основания.

Виды

Некоторые виды индикаторов для кислотно-основного титрования:

Лакмус — изменяет цвет с красного на синий при переходе из кислой среды в щелочную.

Фенолфталеин — бесцветен в кислой среде и розовеет в щелочной.

Метиловый оранжевый — меняет цвет с красного в кислой среде на жёлтый в щелочной.

Бромтимоловый синий — жёлтый в кислой среде, зелёный в нейтральной и синий в щелочной.

Также используют смешанные индикаторы — смеси двух индикаторов или индикатора и красителя, которые обладают более резким изменением окраски.

Правила выбора

Важно выбирать индикатор, у которого изменение цвета происходит как можно ближе к значению pH в точке эквивалентности. Например:

Титрование сильной кислоты слабым основанием — в точке эквивалентности накапливается катион H^+ , поэтому среда кислая, титрование нужно закончить в кислой среде. В качестве индикатора используют лакмус, метилоранж или метиловый красный, которые меняют окраску при $pH < 7$.

Титрование слабой кислоты слабым основанием — в точке эквивалентности накапливаются OH-ионы, поэтому среда раствора щелочная, титрование заканчивается в щелочной среде. В качестве индикатора — фенолфталеин, который меняет окраску в щелочной среде при $pH = 8,2-10,0$.

Титрование сильной кислоты сильным основанием — в момент эквивалентности среда нейтральная, $pH = 7$, поэтому нужно применить индикатор, меняющий окраску при $pH = 7$.

Методика проведения

При титровании в аликвоту исследуемого раствора добавляют индикатор и наблюдают за изменениями цвета в точке эквивалентности. Момент, при котором происходит изменение цвета индикатора, называют точкой конца титрования. Она может не совпадать с точкой эквивалентности, если неправильно выбрать индикатор.

Теории индикаторов. Техника титрования.

Индикаторы в аналитической химии — это сложные органические кислоты или гидроксиды, при диссоциации которых происходит изменение структуры их молекул, то есть появление или исчезновение хромофорных групп.

Первая попытка объяснить действие индикаторов была сделана в 1894 году Оствальдом, который создал ионную теорию. Согласно этой теории, индикаторы имеют различную окраску в молекулярном и ионном состояниях.

Некоторые виды индикаторов:

Для кислотно-основного титрования используют органические вещества, обладающие кислотно-основными свойствами. Окраска таких индикаторов зависит от pH раствора. Примеры: одноцветные (например, фенолфталеин) и двухцветные (метилоранж) индикаторы.

Для окислительно-восстановительного титрования подбирают индикатор, который имеет окисленную и восстановленную формы с разными окрасками. В качестве индикаторов используют органические вещества, обладающие более слабыми, чем реагенты, окислительными или восстановительными свойствами.

Металлоиндикаторы изменяют окраску в зависимости от концентрации иона металла. Обычно это органические соединения.

Титрование в аналитической химии — это процесс прибавления стандартного раствора реагента (титранта) к анализируемому раствору до того момента, когда определяемое вещество и титрант не провзаимодействуют в эквивалентных количествах.

Некоторые виды титрования:

Кислотно-основное. Служит для определения концентрации кислот, оснований, гидролизующихся солей и других веществ, реагирующих с кислотами и основаниями.

Окислительно-восстановительное. Основано на использовании окислительно-восстановительных реакций разного типа. В качестве титрантов применяют растворы веществ, обладающих окислительными или восстановительными свойствами.

Осадительное. Основано на применении реакций осаждения.

Комплексометрическое. Сущность метода состоит в образовании в процессе титрования внутрикомплексного соединения определяемого катиона с молекулой титранта.

Лекция №12

Тема «Осадительное титрование»

1 Вопросы

- 1.1. Аргентометрия.**
- 1.2. Меркурометрия.**
- 1.3. Сульфатометрия**

2 Краткое содержание вопросов

Аргентометрия.

Аргентометрия — метод титрования в аналитической химии с участием иона серебра (I).

Цель аргентометрии — определение количества хлорида, присутствующего в образце. Для этого раствор образца титруют по сравнению с раствором нитрата серебра известной концентрации.

Некоторые методы аргентометрии:

Метод Фольхарда. К анализируемому веществу добавляют избыток нитрата серебра, затем хлорид серебра фильтруют, а оставшийся нитрат серебра титруют против тиоцианата аммония с сульфатом трехвалентного аммония в качестве индикатора.

Метод Мора. В качестве индикатора используют хроматат калия, который даёт красный хроматат серебра после того, как все хлорид-ионы вступили в реакцию.

Метод Фаянса. В качестве индикатора обычно используют дихлорфлуоресцеин, конечная точка обозначается тем, что зелёная суспензия становится розовой.

Аргентометрией можно определять Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} и другие ионы. Однако широкому использованию метода мешает высокая стоимость нитрата серебра

Ртутиметрия.

Ртутиметрия — метод титриметрического анализа, в частности осадительного титрования, в аналитической химии. Основан на образовании малорастворимых соединений ртути(II) с галогенидами и некоторыми другими анионами.

Применение: метод используют для определения хлоридов и бромидов. Для определения иодид-ионов ртутиметрию применять не рекомендуется, так как образующийся осадок Hg_2I_2 неустойчив и на свету диспропорционирует на иодид ртути(II) и металлическую ртуть.

Преимущества: возможность проведения анализа в сильноокислой среде, а также титрования в окрашенных и мутных растворах.

Методика

Титрантом в ртутиметрии является раствор нитрата ртути(II). После осаждения малорастворимых соединений ртути(II) в растворе появляется избыток ионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$, которые регистрируют с помощью индикаторов.

Особенности:

Титрование проводят в сильноокислотной среде.

В раствор добавляют металлическую ртуть в качестве медленно действующего восстановителя, так как ртуть-ион медленно окисляется кислородом воздуха, особенно при освещении.

Индикаторы

Чаще всего применяют:

Водный раствор роданида (тиоцианата) железа(III) — имеет кроваво-красный цвет и обесцвечивается в присутствии ионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$.

1%-ный спиртовой раствор дифенилкарбазона — образует с ионами $[\text{Hg}_2]^{2+}$ осадок синего цвета (в нейтральной и слабоокислой среде) либо раствор синего-фиолетового цвета (в сильноокислой среде).

Расчёт

По результатам титрования рассчитывают содержание аниона. Например, для определения хлоридов по результатам титрования рассчитывают содержание хлорид-иона, учитывая массу хлорид-иона, концентрацию хлорид-иона, титр раствора ртути(II) по хлорид-иону и другие параметры.

Техника безопасности

Существенный недостаток ртутиметрического метода — высокая токсичность солей ртути(II). Работа с ними требует строгого соблюдения техники безопасности.

Сульфатометрия.

Сульфатометрия в аналитической химии — это метод, в котором для определения используют титранты H_2SO_4 и BaCl_2 .

Метод основан на реакции образования осадка сульфата бария, который образуется при взаимодействии ионов бария с ионами сульфата: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4$

Лекция №13

Тема «Биологические методы анализа»

1 Вопросы

1.1. Чувствительность и избирательность метода.

1.2. Средства защиты растений

2 Краткое содержание вопросов

Чувствительность и избирательность метода.

Чувствительность и избирательность метода в аналитической химии — понятия, которые характеризуют возможность обнаружения вещества (ионов, молекул) в растворе и возможность определения нужного компонента без помех со стороны других компонентов пробы.

Чувствительность

Чувствительность метода определяет минимальное количество вещества, которое можно обнаруживать или определять данным методом. Количественно чувствительность характеризуется двумя показателями:

1. Открываемый минимум — наименьшее количество вещества, которое может быть открыто с помощью данной реакции при определённых условиях её выполнения. Выражают в микрограммах ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$).

2. Предельное разбавление — наименьшая концентрация вещества (иона), при которой его можно открыть с помощью данной реакции. Выражается в мл/г.

Чувствительность реакций зависит от условий их выполнения: концентрации реактивов, продолжительности их действия, температуры, присутствия посторонних веществ и т. д.. Избирательность

Избирательность (селективность) метода характеризует возможность определения нужного компонента без помех со стороны других компонентов пробы. Чем меньше число ионов, открываемых данным реактивом, тем выше степень селективности.

Способы повышения избирательности:

Создание специфических условий реакций — например, изменение pH, при котором мешающие ионы не реагируют с определённым реагентом.

Устранение мешающего влияния компонентов — реакцию проводят в условиях, когда мешающие компоненты определённым образом «нейтрализованы» и не дают аналитического сигнала. Для этого используют методы маскирования (реакцию проводят в условиях, когда мешающие компоненты «нейтрализованы») или разделения (мешающие компоненты отделяют от определяемого).

Примеры:

Фотометрия пламени — очень селективный метод.

Рефрактометрия — неселективный метод, поэтому её используют только при анализе индивидуальных веществ или простых смесей, состоящих из 2–3 компонентов.

Средства защиты растений.

Средства защиты растений (пестициды) изучаются в аналитической химии в контексте контроля их содержания в окружающей среде и сельскохозяйственной продукции. Это связано с необходимостью оценки безопасности пестицидов для здоровья людей и окружающей среды, а также с необходимостью разработки методов определения остаточных количеств препаратов.

Виды

В аналитической химии изучают, например:

Гербициды — препараты для уничтожения сорных растений. По характеру действия делятся на сплошного (поражают все виды растений) и избирательные (опасны только для одних видов).

Фунгициды — химические средства для борьбы с грибковыми и бактериальными болезнями растений. По способу проникновения в растения фунгициды подразделяют на контактные (действуют на возбудителя при контакте) и системные (проникают в растение).

Дефолианты — химические соединения, при опрыскивании раствором которых у растений происходит усыхание листьев и их опадение. Применяют для предуборочного удаления листьев с растений для облегчения механизированной уборки урожая.

Методы определения

Для контроля остаточных количеств пестицидов в аналитической химии используют, например:

Капиллярную газовую хроматографию (ГХ). Обладает высокой разделяющей способностью, необходимой при анализе многокомпонентных образцов.

Высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ). Позволяет определять остаточные количества пестицидов на уровне установленных гигиенических нормативов.

Тонкослойную хроматографию (ТСХ). В основном полуколичественный метод, который более целесообразно применять для качественного анализа или на стадии скрининга.

Нормативные документы

Контроль остаточных количеств пестицидов регламентирован, например:

Федеральным законом от 19.07.1997 №109-ФЗ «О безопасном обращении с пестицидами и агрохимикатами».

Государственным каталогом пестицидов и агрохимикатов, разрешённых к применению на территории Российской Федерации. Содержит перечень пестицидов и агрохимикатов, разрешённых к обороту на территории РФ, а также основные регламенты применения пестицидов, установленные в ходе их регистрационных испытаний.

Лекция № 14

Тема «Сорбция- основа хроматографии»

1 Вопросы

1.1. Сорбция. Виды сорбции.

1.2. Адсорбция. Абсорбция

2 Краткое содержание вопросов

Сорбция. Виды сорбции.

Сорбция — поглощение твёрдым телом либо жидкостью различных веществ из окружающей среды.

Виды сорбции в зависимости от механизма поглощения:

1. Абсорбция. Поглощение и распределение вещества происходит по всему объёму жидкого абсорбента.
2. Адсорбция. Твёрдый, жидкий или газообразный сорбат скапливается на поверхности раздела фаз адсорбента (на поверхности твёрдого вещества или жидкости).

Также выделяют:

Физическую адсорбцию. Скопление веществ на поверхности адсорбента происходит вследствие неспецифических межмолекулярных сил, не зависящих от природы веществ.

Хемосорбцию (или химическую адсорбцию). Это сорбционные процессы, при которых происходят химические превращения между сорбентом и поглощаемым веществом.

Ещё сорбция может быть статической (поглощаемое вещество в виде газа или жидкости контактирует или перемешивается с неподвижно расположенным сорбентом) и динамической (через слой сорбента пропускается поглощаемая подвижная жидкая или газообразная фаза).

Адсорбция. Абсорбция.

Адсорбция – это процесс самопроизвольного изменения (обычно – повышения) концентрации веществ на границе раздела фаз по сравнению с объёмом. В общем случае причина адсорбции – уменьшение энергии Гиббса вследствие некомпенсированности межмолекулярных сил вблизи поверхности раздела. Твёрдое тело, на поверхности которого происходит процесс адсорбции, называют адсорбентом, а адсорбированное вещество – адсорбатом.

К наиболее распространённым адсорбентам относятся углеродные, кремнезёмные и полимерные материалы, а также цеолиты. Абсорбцией газов обычно называют объёмное поглощение газов и паров жидкостью (абсорбентом) с образованием раствора. Причиной абсорбции (растворения) является взаимное притяжение молекул абсорбента и абсорбирующегося веществ.

Адсорбция и абсорбция – частные случаи сорбции. Как правило, величину сорбции выражают в единицах массы сорбата или его количества, отнесённых к массе адсорбента или жидкой фазы, т.е. в $\text{г}\cdot\text{г}^{-1}$ или $\text{моль}\cdot\text{г}^{-1}$; в случае твёрдых тел – к площади поверхности адсорбента, т.е. в $\text{моль}\cdot\text{м}^{-2}$. Величины сорбции зависят от физико-химических свойств системы сорбат–сорбент, давления (концентрации) и температуры. В равновесной адсорбционной системе зависимость адсорбции от давления p (концентрации C) адсорбата при постоянной температуре называется изотермой адсорбции. Зависимость равновесного давления адсорбата от температуры при постоянной величине адсорбции называется изостерой адсорбции. Рассмотрим простейшую модель адсорбции некоторого газообразного вещества А на однородной твёрдой поверхности – модель Ленгмюра.

В основу её положены следующие допущения:

- 1) поверхность адсорбента представляет собой совокупность энергетически однородных адсорбционных центров; вероятность адсорбции на каждом из них одинакова;
- 2) взаимодействием между соседними адсорбированными молекулами можно пренебречь;
- 3) процесс адсорбции заканчивается образованием на поверхности раздела фаз слоя толщиной в одну молекулу (мономолекулярный адсорбционный слой).

Лекция №15

Тема «Виды и варианты хроматографии»

1 Вопросы

- 1.1. Метод абсолютной градуировки.**
- 1.2. Метод внутренней нормализации.**
- 1.3. Метод внутреннего стандарта**

2 Краткое содержание вопросов

Метод абсолютной градуировки.

Метод абсолютной градуировки — метод количественного анализа в химии (хроматографии), основанный на прямой зависимости между высотой или площадью хроматографического пика и количеством вещества в смеси. Применяется, когда необходимо определить концентрацию лишь одного компонента смеси, например, при анализе микропримесей.

Принцип

Метод основан на градуировочной характеристике хроматографа — взаимосвязи между количеством вещества в образце и выходным сигналом детектора. Градуировочная зависимость может быть выражена в виде графика «параметр пика — количество (концентрация)» или в виде градуировочного коэффициента.

Методика

Для градуировки хроматографа готовят ряд искусственных смесей (обычно 4–6 образцов), содержащих анализируемый компонент в известных концентрациях. Для каждой из смесей в строго контролируемых условиях работы прибора записывают 2–3 хроматограммы и рассчитывают площади пиков анализируемого компонента. Площади пиков для каждой смеси усредняют.

Если область рабочих концентраций не выходит за пределы линейного динамического диапазона детектора, градуировочная зависимость представляет собой прямую линию, выходящую из начала координат. График обрабатывают методом наименьших квадратов, в результате чего получают значение абсолютного градуировочного коэффициента, показывающего число единиц концентрации, приходящихся на 1 мм² площади пика.

При анализе смеси с неизвестным содержанием компонента вводят образец в хроматограф и записывают хроматограмму в тех же условиях, что и при построении градуировочного графика.

Расчёт

Концентрацию анализируемого компонента определяют по градуировочной зависимости (графический способ) или рассчитывают, применяя градуировочный коэффициент (аналитический способ). Например, если график линейен, результаты анализа можно рассчитать с использованием абсолютных калибровочных коэффициентов. Для расчёта этих коэффициентов определяют площади пиков не менее 10 стандартных смесей с различным содержанием данного вещества, затем используют формулу: $k_i = \omega_i q / (S \cdot 100)$, где:

k_i — абсолютный поправочный коэффициент i -го вещества;

ω_i — содержание i -го компонента в стандартной смеси (%);

S — площадь пика;

q — величина пробы (объём, см³ — для газов, мкл — для жидкостей или масса, мкг — для жидкостей и твёрдых веществ).

Полученные таким образом коэффициенты усредняют.

Погрешности

Точность метода абсолютной градуировки определяется воспроизводимостью абсолютных площадей (высот) пиков аналита. Разброс этих параметров, в основном связанный с потерями проб на стадии дозирования, может приводить к возрастанию ошибок определений.

Чтобы увеличить точность, в целевые образцы и градуировочные растворы вводят дополнительный стандарт и заменяют абсолютные площади относительными величинами (аналит/дополнительный стандарт). Это позволяет уменьшить случайную погрешность результатов и сократить число параллельных определений.

Метод внутренней нормализации.

Метод внутренней нормализации (метод процентной площади) в химии (хроматографии) — это полуколичественный метод определения концентрации компонентов в смеси. Он предполагает, что все компоненты проанализированной смеси элюируются и детектируются, а сумма площадей всех пиков на хроматограмме соответствует 100% анализируемого вещества.

Метод может быть полезен в следующих случаях:

для полуколичественного анализа смесей известных компонентов, когда требуется быстро оценить относительное содержание компонентов;

для сравнения относительного содержания компонентов в разных образцах;

для предварительной оценки состава смеси перед проведением более точного количественного анализа с использованием внешних стандартов.

Принцип

Метод предполагает, что зависимость величины измеряемого параметра от концентрации одинакова для всех компонентов смеси. Например, для анализа используют сумму площадей пиков или сумму их высот.

Различия в чувствительности детектора к разным компонентам учитывают введением поправочных коэффициентов.

Методика

Процесс метода включает:

1. Хроматографическое разделение — компоненты анализируемой смеси разделяются с помощью хроматографического метода (например, газовой хроматографии (ГХ) или высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ)).
2. Детектирование и получение хроматограммы — разделённые компоненты детектируются, регистрируется хроматограмма — график зависимости сигнала детектора от времени (или объёма элюента).
3. Определение площадей пиков — определяется площадь под каждым пиком на хроматограмме, площадь пика пропорциональна концентрации соответствующего компонента в анализируемой смеси. Площади обычно измеряются с помощью специального программного обеспечения для хроматографии.
4. Расчёт процентного содержания компонентов — вычисляется общая сумма площадей всех пиков на хроматограмме, процентное содержание каждого компонента рассчитывается по формуле.

Формулы расчета

Процентное содержание компонента = $(\text{Площадь пика компонента} / \text{Общая сумма площадей всех пиков}) \times 100\%$.

Если известны факторы отклика детектора для каждого компонента, можно ввести поправки при расчёте процентного содержания компонентов.

Ограничения

Некоторые недостатки метода внутренней нормализации:

Требование элюирования всех компонентов — если какой-либо компонент не элюируется (остаётся в колонке) или не детектируется, результаты будут неточными.

Равная чувствительность детектора ко всем компонентам — метод предполагает, что детектор имеет одинаковую чувствительность ко всем компонентам анализируемой смеси, в реальности чувствительность детектора может отличаться для разных компонентов (разные факторы отклика).

Игнорирование неизвестных компонентов — метод не учитывает наличие неизвестных компонентов в смеси, которые могут влиять на точность результатов. Если на хроматограмме присутствуют пики, соответствующие неизвестным компонентам, они также должны быть учтены при расчёте общей суммы площадей.

Ошибка при перекрытии пиков — если пики двух или более компонентов перекрываются, определение их площадей становится затруднительным, что приводит к неточным результатам.

Метод внутреннего стандарта

Метод внутреннего стандарта в химии (в хроматографии) — это способ количественного анализа, при котором в анализируемую смесь вводят известное количество специально выбранного вещества — «внутреннего стандарта». Цель — точно рассчитать концентрацию определяемого вещества в условиях нестабильных откликов детектора, ошибок ввода пробы и потерь вещества, связанных с пробоподготовкой.

Метод используется при анализе многокомпонентных смесей, когда интересуют концентрации каждого из компонентов.

Принцип

Концентрацию определяемого вещества определяют путём сравнения отношения сигналов (площадей или высот пиков), соответствующих определяемому веществу и внутреннему стандарту, на хроматограмме испытуемого раствора и отношения сигналов, соответствующих определяемому веществу и внутреннему стандарту, на хроматограмме раствора стандартного образца.

Достоинство метода — минимизация погрешностей, вызванных случайными изменениями основных параметров хроматографического опыта (температуры и скорости газа-носителя, режима работы детектора).

Требования

Внутренний стандарт должен:

иметь хорошо разделённый пик;

выходить на хроматограмме рядом с пиками анализируемых компонентов;

иметь летучесть, близкую определяемым компонентам;

отсутствовать в анализируемой смеси;

хорошо растворяться в анализируемой пробе и не реагировать химически с другими компонентами смеси, а также с неподвижной фазой и с материалом узлов хроматографа;

добавляться в количестве, соизмеримом с анализируемыми компонентами.

Желательно, чтобы внутренний стандарт подбирался из числа веществ, близких к объектам анализа по структуре и летучести.

Методика

Некоторые этапы анализа методом внутреннего стандарта:

Готовят несколько растворов сравнения с заданной концентрацией внутреннего стандарта и несколькими разными концентрациями стандартного образца анализируемого компонента.

На основании хроматограмм, полученных при вводе заданного объёма отдельных растворов сравнения, рассчитывают отношения площадей или высот пиков стандартного образца к площади пика или высоте пика внутреннего стандарта.

Строят калибровочную кривую, откладывая значения этих отношений по оси ординат в зависимости от количества стандартного образца (или отношения количеств стандартного образца к количеству внутреннего стандарта), откладываемого по оси абсцисс.

Готовят раствор испытуемого образца, содержащий такое же количество внутреннего стандарта, что и растворы сравнения, используемые для построения калибровочной функции.

Если в задачу анализа входит определение содержания в пробе двух или более веществ, значительно различающихся по временам удерживания (или по концентрации), целесообразно использовать два или более внутренних стандартов.

Лекция №16

Тема «Газовая хроматография»

1 Вопросы

1.1. Газожидкостная хроматография.

1.2. Подвижная фаза. Неподвижная фаза

2 Краткое содержание вопросов

Газожидкостная хроматография.

В основе газожидкостной распределительной хроматографии (ГЖХ) лежит различие в растворимости разделяемых веществ, на выбранном неподвижном растворителе в хроматографической колонке или более точно – различие коэффициентов их распределения между неподвижной жидкой фазой (НЖФ) и подвижной газовой фазой (ПГФ), газом-носителем. Необходимыми условиями реализации этого метода являются летучесть компонентов смеси и их устойчивость при температуре разделительной колонки. Анализируемые вещества (или смесь веществ) в газообразном состоянии смешиваются с потоком газа-носителя и проходят через колонку. В колонке находятся частички твердого носителя с тонким слоем высококипящей жидкости. Компоненты анализируемой смеси, растворяясь в этой жидкости распределяются между ПГФ и НЖФ в соответствии с коэффициентом распределения. После установления в первый момент равновесия между ПГФ и НЖФ газ вместе с нерастворившейся в НЖФ частью анализируемой пробы устремляется вглубь колонки, где также устанавливается равновесие. В то же время новая порция чистого газа-носителя вступает в равновесие с НЖФ, содержащей растворенные компоненты, и часть из них переходит в ПГФ. Указанные процессы (последовательный переход из ПГФ в НЖФ и опять в ПГФ) совершаются до тех пор, пока молекулы анализируемых компонентов не пройдут через

всю колонку. При этом менее растворимый в НЖФ компонент проходит через колонку быстрее, чем более растворимый, так как время его пребывания в стационарной фазе будет меньше.

Подвижная фаза. Неподвижная фаза.

Подвижная фаза и неподвижная фаза — части хроматографического процесса разделения веществ.

Подвижная фаза — это газ или жидкость, которые протекают вдоль слоя неподвижной фазы. В газожидкостной хроматографии (ГЖХ) в качестве подвижной фазы обычно используют газ-носитель (гелий, азот, аргон, водород, диоксид углерода или воздух).

Неподвижная фаза в ГЖХ — это практически нелетучая при температуре колонки жидкость, нанесённая на твёрдый носитель. Количество жидкой фазы составляет 5–30% от массы твёрдого носителя.

Разделение анализируемых веществ достигается за счёт различия в летучести и растворимости компонентов смеси в жидкой фазе.

Лекция №17

Тема «Жидкостная хроматография»

1 Вопросы

1.1. Колоночная и тонкослойная жидкостная хроматография

2 Краткое содержание вопросов

Колоночная и тонкослойная жидкостная хроматография

Колоночная и тонкослойная жидкостная хроматография — методы разделения смесей веществ, основанные на использовании подвижной и неподвижной фаз.

Колоночная хроматография — разделение проводят в специальных колонках, заполненных сорбентом. Тонкослойная хроматография (ТСХ) — разделение проводят в тонком слое мелкодисперсного сорбента, нанесённого на инертную подложку (носитель) — стеклянную или пластмассовую пластинку.

Колоночная жидкостная хроматография

Принцип: разделяемые вещества по-разному распределяются между подвижной и неподвижной фазами, вследствие чего расстояние, на которое эти вещества смещаются по слою за одно и то же время, различается.

Особенности:

Используют насадочные или капиллярные колонки. Насадочную колонку заполняют сорбентом (насадкой), внутреннюю стенку капиллярной колонки покрывают плёнкой жидкости или пылью адсорбента.

Растворитель, проходящий через колонку и вымывающий компоненты, называется элюентом.

Компоненты перемещаются по колонке с разной скоростью и разделяются на полосы, которые продвигаются к выходу из колонки.

Тонкослойная жидкостная хроматография

Принцип: разделяемые вещества по-разному распределяются между сорбирующим слоем и протекающим через него элюентом, вследствие чего расстояние, на которое эти вещества смещаются по слою за одно и то же время, различается.

Особенности:

Разделяемую смесь в виде раствора наносят каплями на пластинку и после испарения растворителя помещают её в проявительную камеру с подходящим элюентом.

Фронт поднимается по слою сорбента под действием капиллярных сил, при этом различные соединения, находящиеся в смеси, поднимаются с разными скоростями в зависимости от их сродства к сорбенту и силы растворителя.

Далее пластинку вынимают из камеры, сушат и детектируют пятна.

Лекция №18

Тема «Ионная хроматография»

1 Вопросы

1.1. Бумажная хроматография.

1.2. Тонкослойная хроматография.

2 Краткое содержание вопросов

Бумажная хроматография.

Бумажная хроматография — метод разделения, идентификации и количественного определения веществ, в котором в качестве неподвижной фазы используют специальную бумагу.

История открытия

Метод бумажной хроматографии был предложен в 1944 году учёными А. Мартином и Р. Сингом для анализа смесей аминокислот.

Принцип метода

Компоненты смеси распределяются между неподвижной фазой (бумагой) и подвижной (растворителем). Растворитель перемещается по бумаге под действием капиллярных сил, унося с собой вещества.

Скорость движения компонентов зависит от их растворимости в растворителе: чем более растворим компонент, тем дальше он будет перемещаться по бумаге. В результате на хроматограмме вещества образуют отдельные зоны (пятна).

Применение

Бумажная хроматография используется в различных областях, например:

Судебно-медицинский анализ — для идентификации наркотиков, ядов и других веществ по характерным пятнам на хроматограмме.

Анализ пищевых продуктов — для выявления загрязняющих веществ и идентификации пигментов в продуктах (фрукты, овощи).

Анализ окружающей среды — для анализа проб почвы и воды с целью выявления загрязняющих веществ.

Фармацевтический анализ — для анализа и идентификации различных соединений и их примесей, что важно при разработке лекарств и контроле качества.

Техника безопасности

При проведении бумажной хроматографии используются летучие легко воспламеняющиеся растворители, поэтому работу проводят в вытяжном шкафу вдали от источников возгорания.

Тонкослойная хроматография.

Тонкослойная хроматография (ТСХ) — хроматографический метод, в котором в качестве неподвижной фазы используется тонкий слой адсорбента.

История метода

Метод был открыт в 1889 году голландским биологом Мартином Бейеринком. Он изучал диффузию серной и соляной кислот в желатине и обнаружил, что соляная кислота перемещалась быстрее, чем серная.

В 1938 году советские учёные Н. А. Измайлов и М. С. Шрайбер предложили метод ТСХ, назвав его «капельной хроматографией». Термин «тонкослойная хроматография» предложил Э. Шталь в 1956 году.

Принцип метода

Компоненты смеси, нанесённые на слой сорбента, движутся вместе с растворителем (подвижной фазой) с разной скоростью. Это приводит к разделению веществ на отдельные зоны (хроматографические пятна).

Для разделения используют, например, пластинки из стекла, пластика или алюминия с тонким слоем сорбента (силикагеля, оксида алюминия, целлюлозы).

Применение

ТСХ применяют для качественного и количественного анализа веществ в различных областях, например:

Фармацевтическая и медицинская сферы — исследование компонентов лекарственных средств, контроль их чистоты.

Пищевая промышленность — контроль качества пищевых продуктов и добавок.

Экология — обнаружение концентраций загрязнителей в воде и воздухе.

Техника безопасности

При работе с химическими веществами, используемыми в ТСХ, необходимо соблюдать правила безопасности, например:

Использовать вытяжной шкаф для работы с парами растворителей и реактивами.

Носить защитные очки и лабораторный халат.

Избегать контакта кожи с химическими веществами, использовать одноразовые перчатки.

Не переливать легковоспламеняющиеся жидкости, не убедившись, что поблизости нет открытого огня.

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ОРЕНБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Факультет среднего профессионального образования

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ
СЕМИНАРСКИХ ЗАНЯТИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
ОП.06 ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Специальность 35.02.20 Технология производства, первичной переработки и хранения сельскохозяйственной продукции

Форма обучения очная

Оренбург, 2025 г.

1 Теоретические основы аналитической химии (4 ч.)

1.1 Вопросы к занятию

1. Изучение правил работы в лаборатории.
2. Изучение лабораторного оборудования, и правил его эксплуатации

1.2 При подготовке к вопросам акцентировать внимание необходимо на следующих вопросах: правила поведения в химическом кабинете, правила техники безопасности при проведении химического эксперимента, правила обращения с химическими веществами и растворами, правила работы с оборудованием.

1.3 Краткое содержание вопросов

1.3.1 Работать одному в лаборатории категорически запрещается, так как при возникновении несчастного случая некому будет оказать помощь пострадавшему и ликвидировать последствия аварии.

Перед выполнением работы необходимо ознакомиться с её описанием и продумать все действия, которые необходимо будет выполнить. Если при выполнении работы используются приборы и установки, то следует изучить их устройство и правила работы с ними.

Во время работы в лаборатории необходимо соблюдать чистоту, тишину, порядок и правила техники безопасности. На лабораторном столе могут находиться только те вещества и предметы, которые необходимы для выполнения работы.

В химической лаборатории можно работать только в специальном халате. Халат должен быть застёгнут на все пуговицы. Длинные волосы необходимо подбирать (убрать в пучок или иным способом). При проведении опытов с особо опасными веществами следует использовать респиратор, защитные очки, перчатки.

Работы с токсичными, легковоспламеняющимися или горючими веществами необходимо проводить только в вытяжном шкафу с включённой вытяжкой.

В лаборатории категорически запрещается хранить продукты питания и принимать пищу.

При выполнении опытов необходимо использовать только целую и чистую лабораторную посуду.

На любой посуде, в которой хранятся реактивы, должны быть этикетки с указанием названия веществ.

Вещества не должны попадать на кожу лица и рук, так как они могут вызвать раздражение кожи и слизистых оболочек.

Твёрдые химические реактивы можно брать только шпателем, пинцетом или ложечкой. Категорически запрещается брать реактивы руками!

Работу с кислотами, твёрдыми щелочами, едкими и токсичными веществами следует проводить только в защитных очках и перчатках. При растворении твёрдых щелочей в воде необходимо добавлять щёлочь небольшими порциями в воду, избегая перегрева раствора. Разбавление кислот или щелочей необходимо производить в жаростойкой посуде.

При разбавлении концентрированных кислот и щелочей необходимо небольшими порциями при постоянном перемешивании приливать кислоту (или концентрированный раствор щёлочи) в воду, а не наоборот. Растворение кислот и щелочей в воде сопровождается выделением большого количества теплоты, что может привести к закипанию смеси, её разбрызгиванию и попаданию в глаза, на лицо и руки.

1.3.2 Некоторые виды лабораторного оборудования по химии и их назначение:

Весы. Используются для приготовления навесок и растворов заданной концентрации. В большинстве лабораторий применяют электронные весы, их точность позволяет определять массу вещества с точностью до тысячных долей грамма.

Магнитная мешалка. Применяется при работе с растворами. Служит для равномерного перемешивания реакционной смеси, особенно в течение длительного времени, и для растворения труднорастворимых веществ.

Водяная баня. Колба или любой другой подходящий сосуд помещаются в ёмкость с водой, которая расположена на плитке и постоянно нагревается.

Штатив. Используется для закрепления химической посуды и установки во время выполнения эксперимента.

Спиртовка. Применяется для нагревания реактивов (ускорения химических реакций).

Пробирка. Используется для смешивания небольших количеств веществ.

Колба. Применяется для проведения опытов при смешивании большого количества веществ.

Воронка. Используется для переливания жидкостей из посуды с широким горлом в сосуд с узким горлом, для фильтрования.

Фарфоровая чашка. Применяется для выпаривания при разделении смесей.

Прибор для сбора газов. Используется для сбора газов при проведении опытов.

Некоторые правила эксплуатации лабораторного оборудования:

При нагревании пробирки в пламени нужно проследить, чтобы она была сухой, иначе она может лопнуть.

При нагревании растворов и веществ в пробирке необходимо использовать держатель.

Отверстие пробирки должно быть направлено в сторону от себя и других работающих.

Химические реактивы брать только шпателем, пинцетом или ложечкой (не руками!).

Все израсходованные реактивы нельзя сливать в раковину. В лаборатории должна быть специальная ёмкость для отходов: как правило, отдельно для органических и для неорганических веществ.

Неизрасходованные реактивы нельзя высыпать и выливать обратно в те сосуды, откуда они были взяты.

Опасные продукты реакции сливать только в соответствующие банки в вытяжном шкафу.

2. Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах (4 ч.)

2.1 Вопросы к занятию

1. Решение расчетных задач по теме «Гидролиз солей»

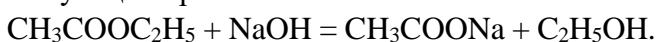
2.2 При подготовке к вопросам акцентировать внимание необходимо на следующих вопросах: изучить процесс гидролиза и установить факторы, влияющие на гидролиз.

2.3 Краткое содержание вопросов

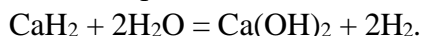
2.3.1 Гидролиз – это обменная реакция между ионами соли и молекулами воды, в результате которой образуются малодиссоциирующие молекулы или ионы.

Встречаются два вида гидролиза: гидролиз солей и гидролиз бинарных соединений (нитриды, карбиды, фосфиды, сульфиды и др.), а также ковалентных галогенидов некоторых металлов и неметаллов, таких как TiCl_4 , SnCl_4 , PCl_3 , PCl_5 , SiCl_4 , BCl_3 и др.

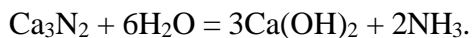
При гидролизе сложных эфиров в щелочной среде образуется спирт и соль соответствующей органической кислоты:



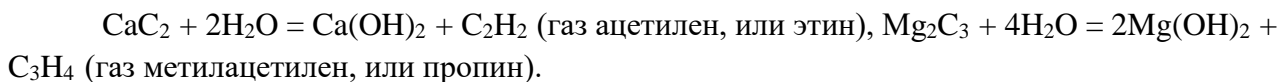
При необратимом гидролизе гидридов активных металлов образуется основание и выделяется водород:



При необратимом гидролизе нитридов активных металлов выделяется аммиак:



При необратимом гидролизе карбидов активных металлов можно получить углеводород и соответствующее основание, например:



Процесс гидролиза протекает только с участием растворимых солей и состоит из двух этапов:

- 1) *диссоциация* соли в растворе – *необратимая* реакция (степень диссоциации равна 1, или 100 %);
- 2) собственно *гидролиз*, т.е. взаимодействие ионов соли с водой, – *обратимая* реакция (степень гидролиза < 1, или 100 %).

Соли, образованные катионами щелочей и анионами *сильных* кислот, гидролизу не подвергаются, они лишь диссоциируют при растворении в воде. В растворах KCl, NaNO₃, Na₂SO₄, BaI₂ среда *нейтральная*.

Малорастворимые соли, например PCl₂, BaCO₃, из-за низкой концентрации ионов в водных растворах практически не гидролизуются.

Гидролизу подвергаются только те соли, которые содержат ионы, соответствующие слабым кислотам или слабым основаниям.

Возможны три варианта гидролиза ионов солей:

- 1) гидролиз по аниону – соли, содержащие катион сильного основания и анион слабой кислоты;
- 2) гидролиз по катиону – соли, содержащие катион слабого основания и анион сильной кислоты;
- 3) гидролиз и по катиону, и по аниону – соли, содержащие катион слабого основания и анион слабой кислоты.

Вариант 1

1. Составьте уравнения ступенчатой электролитической диссоциации сероводородной кислоты. Приведите значения константы диссоциации кислоты по первой и второй ступеням.

2. Гидролиз по катиону S²⁻ может протекать в соответствии со следующими уравнениями:



Приведите выражения константы гидролиза по этим ступеням. Рассчитайте константы гидролиза, используя ионное произведение воды и константы диссоциации сероводородной кислоты. Сравните глубину протекания гидролиза по первой и второй ступеням. Какой ступенью практически ограничивается гидролиз по S²⁻?

3. Какая среда (кислая, нейтральная, щелочная) в растворах сульфида натрия и сульфата натрия? Подтвердите ответ уравнениями гидролиза.

4. Составьте уравнения гидролиза AlCl₃ и BCl₃. Какой из процессов обратим и почему?

5. Какие продукты образуются при сливании растворов AlCl_3 и Na_2S ?
6. Вычислите молярную концентрацию ионов водорода в растворе щелочи, имеющем pH 12,1.

Вариант 2

1. Составьте уравнения ступенчатой электролитической диссоциации гидроксида свинца (II). Приведите значения константы диссоциации кислоты по первой и второй ступеням.

2. Гидролиз по катиону Pb^{2+} может протекать в соответствии со следующими уравнениями:



Приведите выражения константы гидролиза по этим ступеням. Рассчитайте константы гидролиза, используя ионное произведение воды и константы диссоциации гидроксида свинца (II). Сравните глубину протекания гидролиза по первой и второй ступеням. Какой ступенью практически ограничивается гидролиз по Pb^{2+} ?

3. Какая среда (кислая, нейтральная, щелочная) в растворах нитрата свинца и нитрата натрия? Подтвердите ответ уравнениями гидролиза.

4. Составьте уравнения гидролиза FeCl_3 и PCl_3 . Какой из процессов обратим и почему? Раствор какого соединения – Na_2SO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ – будет при одинаковых условиях более щелочным?

5. Вычислите молярную концентрацию гидроксид-ионов в растворе щелочи, имеющем pH 11,1.

3. Окислительно-восстановительные реакции в химическом анализе (4 ч.)

3.1 Вопросы к занятию

1. Решение задач по теме: «Окислительно-восстановительные реакции»

3.2 При подготовке к вопросам акцентировать внимание необходимо на следующих вопросах: принципы составления уравнений ОВР, протекающих в растворах (электронно-ионный метод).

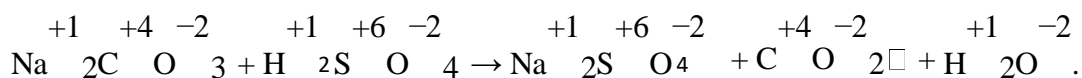
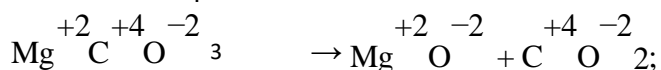
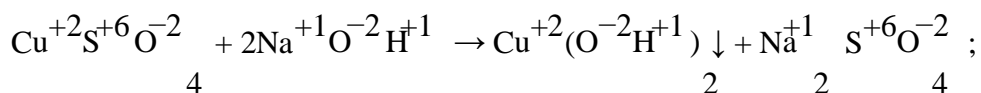
3.3 Краткое содержание вопросов

3.3.1 При рассмотрении степеней окисления всех элементов в составе исходных веществ и продуктов, все химические реакции можно разделить на 2 группы.

1) Реакции без изменения степеней окисления – реакции, в которых не происходит изменения степеней окисления элементов.

К этой группе относят все реакции обмена, часть реакций разложения и соединения.

Пример:



2) Окислительно-восстановительные реакции – реакции, в которых элементы изменяют степени окисления.

Пример:

Взаимодействие сероводорода и бихромата калия в сернокислой среде: $3\text{H}_2\text{S}^{\text{2-}} + \text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{+3}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}^0 + \text{K}_2\text{SO}_4$.

В реакции изменяют степень окисления два элемента: сера (изменяет степень окисления от -2 до 0) и хром (от $+6$ до $+3$).

Для количественной оценки состояния атома в химическом соединении используют понятие степени окисления.

Степень окисления – условный заряд атома в химическом соединении, вычисленный в предположении, что все связи имеют ионный характер.

Для определения значений степеней окисления существуют правила.

Основные правила определения степеней окисления

- 1) Степень окисления фтора во всех сложных веществах равна -1 .
- 2) Степень окисления кислорода в большинстве соединений равна -2 .

Исключения:

- соединения кислорода с фтором (например, O^{+2}F_2),
- бинарные неоксидные соединения – пероксиды (например, $\text{H}_2\text{O}^{+1}_2$, $\text{Na}_2\text{O}^{+1}_2$), надпероксиды ($\text{NaO}^{+1/2}_2$) или озониды ($\text{NaO}^{+1/3}_3$).

- 3) Степень окисления водорода обычно равна $+1$.

Исключение: ионные гидриды (например, NaH^{+1} , CaH^{+1}).

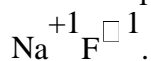
- 4) Сумма степеней окисления атомов всех элементов равна заряду частицы. Для веществ сумма степеней окисления всех атомов равна 0 .

- 5) Степень окисления атомов в простом веществе равна 0 .

Примеры определения степеней окисления

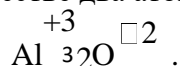
1. Фторид натрия (NaF)

Согласно правилу 1, степень окисления фтора равна -1 . Чтобы сумма степеней окисления была равной нулю (правило 4), степень окисления натрия должна быть равной $+1$:



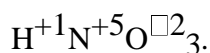
2. Оксид алюминия (Al_2O_3)

Согласно правилу 2, степень окисления кислорода равна -2 . Для трёх атомов кислорода суммарно получаем $(-2) \cdot 3 = -6$. Чтобы сумма всех степеней окисления была равной нулю (правило 4), суммарная степень окисления алюминия должна быть равной $+6$. В веществе два атома алюминия, для каждого атома получаем значение $+6 : 2 = +3$:



3. Азотная кислота (HNO_3)

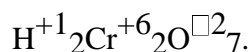
Согласно правилам 2 и 3, степени окисления кислорода и водорода равны, соответственно, -2 и $+1$. Для трёх атомов кислорода суммарно получаем $(-2) \cdot 3 = -6$. Чтобы сумма всех степеней окисления была равной нулю, степень окисления азота должна быть равной $+5$:



4. Дихромовая кислота ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

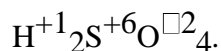
Согласно правилам 2 и 3, степени окисления кислорода и водорода равны, соответственно, -2 и $+1$. Для семи атомов кислорода суммарно получаем степень окисления $(-2) \cdot 7 = -14$, для двух атомов водорода суммарно получаем $+2$. Чтобы сумма степеней окисления была равной нулю, суммарная степень окисления хрома должна быть равной $+12$.

В веществе два атома хрома. Для каждого атома получаем значение степень окисления $12 : 2 = +6$:



5. Серная кислота (H_2SO_4)

Согласно правилам 2 и 3, степени окисления кислорода и водорода равны, соответственно, -2 и $+1$. Значит, для четырёх атомов кислорода суммарно получаем $(-2) \cdot 4 = -8$, для двух атомов водорода $+1 \cdot 2 = +2$. Чтобы сумма степеней окисления была равной нулю, степень окисления серы должна быть равной $+6$:

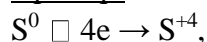


Атомы некоторых элементов (например, щелочных и щёлочно-земельных металлов) в соединениях проявляют постоянные значения степени окисления. Однако чаще атом одного элемента может иметь несколько значений степеней окисления. Изменение степени окисления связано с передачей электронов, которая происходит в процессах окисления и восстановления.

Окисление – процесс отдачи электронов.

Степень окисления при этом увеличивается. Вещество, которое отдает электроны, называется восстановителем.

Пример:

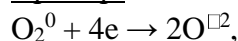


процесс – окисление, S^0 – восстановитель.

Восстановление – процесс присоединения электронов.

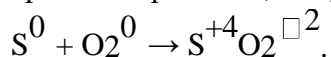
Степень окисления при этом уменьшается. Вещество, которое присоединяет электроны, называется окислителем.

Пример:



процесс – восстановление, O_2^0 – окислитель.

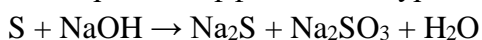
Процессы окисления и восстановления протекают одновременно. Если объединить рассмотренные процессы, получится реакция окисления серы кислородом:



В этой химической реакции одновременно протекают процессы окисления и восстановления, поэтому реакция называется окислительно-восстановительной.

Задача 1

Подберите коэффициенты в уравнении реакции:



методом электронного баланса.

Задача 2

Медь реагирует с избытком раствора азотной кислоты. Рассчитайте объём выделившегося газа (н.у.), если масса меди равна 12.8 г.

4. Аналитические операции и реакции (4 ч.)

4.1 Вопросы к занятию

1. Изучение характерных реакций ионов.
2. Изучение характерных реакций катионов I-II группы.
3. Изучение характерных реакций катионов III-IV аналитических групп.

4.2 При подготовке к вопросам акцентировать внимание необходимо на следующих вопросах: изучение качественных реакций ионов, реакций катионов I-II группы, реакций катионов III-IV аналитических групп, освоить методы систематического анализа катионов этих группы.

4.3 Краткое содержание вопросов

4.3.1 Изучение характерных реакций ионов в аналитической химии — это исследование химических реакций, которые сопровождаются заметным внешним эффектом (выделением газа, изменением окраски раствора, выпадением осадка и др.) для одного или нескольких ионов, присутствующих в исследуемом растворе. Такие реакции позволяют обнаружить ионы как в индивидуальных веществах, так и в смесях.

Классификация

Характерные реакции ионов в аналитической химии различают по селективности (избирательности):

Специфические — аналитический эффект характерен только для одного иона в присутствии других ионов.

Селективные (избирательные) — дают одинаковый или сходный аналитический эффект с ограниченным числом ионов.

Селективность можно повысить, создавая определённые условия проведения реакции, при которых реагент взаимодействует с ионами более избирательно (например, регулируя кислотность раствора или маскируя мешающие ионы).

Методы

Характерные реакции проводят в растворах (анализ «мокрым путём»). По способу выполнения различают:

Пробирочные — реактивы смешивают в пробирках малого объёма, наблюдают внешний эффект.

Капельные — исследуемый раствор и реагент наносят на полоску фильтровальной бумаги, результат реакции наблюдают в виде окрашенного пятна или концентрических окружностей.

Микрокристаллоскопические — проводят на предметном стекле, о присутствии искомого иона судят по форме образующихся кристаллов, рассматриваемых под микроскопом.

Примеры

Реакция на сульфат-анион — реакция с хлоридом бария: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NaCl}$. Аналитический сигнал — выпадение белого осадка сульфата бария.

Реакция на карбонат-анион — реакция с раствором соляной кислоты, сопровождающаяся выделением пузырьков углекислого газа: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

Иллюстрации, демонстрирующие результаты характерных реакций ионов в аналитической химии:

Оборудование

Для проведения характерных реакций ионов используют аналитические реагенты — вещества, которые взаимодействуют с ионом, вызывая характерный эффект. Также при анализе сложной смеси могут применять групповые реагенты, которые с рядом ионов образуют соединения с близкими свойствами — малорастворимые осадки или устойчивые растворимые комплексы

4.3.2 К I аналитической группе катионов относятся Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , а также другие катионы элементов первой группы (главная подгруппа) таблицы периодической системы Д.И. Менделеева. Все эти катионы не имеют общего группового реактива и поэтому одновременно не могут быть осаждены каким-либо реактивом. Это отличает I группу катионов от всех остальных групп, имеющих групповые реактивы. Отличительной чертой катионов I аналитической группы является и то, что большинство их солей хорошо растворимы в воде. Так, например, хорошо растворяются в воде хлориды, фториды, карбонаты, сульфаты, фосфаты, сульфиды, гидроксиды и многие другие соединения натрия и калия. Катионы I аналитической группы бесцветны, поэтому их соли образуют преимущественно бесцветные растворы.

Окрашенными являются соединения катионов I группы: хроматы – желтые, дихроматы – оранжевые, манганаты – зеленые, перманганаты – малиново-красные, гексацианоферриты (II) – желтые, гексацианоферраты (III) – красные, гексанитрокобальтаты (III) – желтые и красные. Окраска этих соединений обусловлена соответствующими анионами. Все катионы I аналитической группы, кроме ионов аммония, устойчивы к действию окислителей и восстановителей.

NH_4^+ -ионы можно открыть в присутствии всех остальных катионов I аналитической группы при помощи едкого натра или едкого кали.

Na^+ -ионы можно открыть в присутствии остальных катионов I аналитической группы при помощи ацетата уранила или цинк-уранила ацетата, а также реакцией окрашивания пламени летучими солями натрия.

K^+ -ионы невозможно открыть в присутствии остальных катионов I аналитической группы, так как NH_4^+ -ионы реагируют аналогичным образом со всеми реактивами, образующими осадки с K^+ -ионами. Открытие K^+ -ионов можно проводить реактивами

$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_3)_6]$ в присутствии Na^+ .

Так как открытию K^+ -ионов мешают NH_4^+ -ионы, то при обнаружении K^+ необходимо предварительно удалять соли аммония.

Для удаления солей аммония с целью открытия ионов калия можно воспользоваться реакцией с NaOH или Na_2CO_3 . При длительном кипячении указанных реактивов со смесью катионов I аналитической группы соли аммония разлагаются с выделением аммиака.

Маскировку NH_4^+ -ионов осуществляют путем обработки рабочего раствора формальдегидом (раствор формалина). Отсутствие катионов аммония в капле раствора проверяют реактивом Несслера.

Действие реактивов на катионы I аналитической группы

Реактивы	Катионы		
	Na^+	K^+	NH_4^+
NaOH , KOH	—	—	Выделяется NH_3 (при кипячении)
Na_2CO_3 , K_2CO_3 (при нагревании)	—	—	Выделяется NH_3 (при кипячении)
Na_2HPO_4	—	—	Выделяется NH_3 (при кипячении)
KH_2SbO_4	Образуется белый кристаллический осадок NaH_2SbO_4 , который растворяется в воде при нагревании, в щелочах на холоде	—	Образуется белый аморфный осадок NH_4HSbO_3 , который растворяется в соляной кислоте и щелочах

NaHC ₄ H ₄ O ₆ или (H ₂ C ₄ H ₄ O ₆ + + CH ₃ COONa); pH ~ 7	—	Образуется кристаллический осадок KHC ₄ H ₄ O ₆ , который растворяется в воде при нагревании, в щелочах и кислотах на холоде	Образуется белый кристаллический осадок NH ₄ HC ₄ H ₄ O ₆ , который растворяется в щелочах и кислотах
Na ₃ [Co(NO ₂) ₆] pH ~ 3 (CH ₃ COOH)	—	Образуется желтый кристаллический осадок K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆], который растворяется в минеральных кислотах	Образуется желтый кристаллический осадок (NH ₄) ₂ Na[Co(NO ₂) ₆], который растворяется в минеральных кислотах
UO ₂ (CH ₃ COO) ₂ или (Zn(UO ₂) ₃ (CH ₃ COO) ₈)	UO ₂ (CH ₃ COO) ₂ + Na ⁺ (в среде CH ₃ COOH) ↔ NaUO ₂ (CH ₃ COO) ₂ или CH ₃ COONa · UO ₂ (CH ₃ COO) ₂ – зеленовато-желтые или бесцветные кристаллы (тетраэдры и октаэдры) уранилацетата натрия*	—	—
Окрашивание пламени	Пламя окрашивается в желтый цвет	Пламя окрашивается в фиолетовый цвет	—

Реактивы	Катионы		
	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
Реактив Несслера K ₂ HgJ ₄ в щелочной среде	—	—	$\text{NH}_4^+ + 2[\text{HgJ}_4]^{2-} + \text{OH}^- =$ $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{J} \downarrow + 5\text{J}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ Оранжевый осадок
Формальдегид – CH ₂ O	—	—	Образуется уротропин: $4\text{NH}_3 + 6\text{CH}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_2)_6$ (NH) ₄ (растворяется в кислотах)

Ко II аналитической группе катионов относятся катионы Ag⁺, [Hg₂]²⁺, Pb²⁺. Катионы этой группы осаждаются групповым реактивом – хлористоводородной кислотой в виде хлоридов. Большинство соединений катионов II аналитической группы бесцветны и плохо растворимы в воде. Окрашенными соединениями являются хромы, перманганаты, гексанитрокобальтаты (III). В аналитической химии из окрашенных соединений серебра применяются наиболее часто: арсенат – шоколадного цвета; арсенит, бромид, иодид, фторид, фосфат, карбонат, гексацианоферрат (III) окрашены в желтый цвет; хромат и дихромат – красного цвета; оксид и сульфид – бурого цвета; бромид, фторид и карбонат [Hg₂]²⁺ имеют желтую окраску. Из окрашенных соединений свинца в качественном анализе применяются: иодид – золотисто-желтого цвета, сульфид – черно-бурого, хромат – желтого, дихромат – красного.

В реакциях окисления-восстановления соединения серебра, ртути и свинца (IV) проявляют себя как окислители. Ионы серебра, ртути восстанавливаются до элементарного

состояния. Соединения свинца (IV) восстанавливаются до соединений свинца (II). Соединения Pb^{2+} способны окисляться до соединений высшей валентности.

Катионы Ag^+ и Pb^{2+} с групповым реагентом образуют белые осадки, которые можно разделить при кипячении раствора. При этом хлорид свинца растворяется, и горячий раствор необходимо от- фильтровать.

«Открывают» катионы свинца в фильтрате с помощью реакции «золотого дождя».

Взаимодействие этих катионов с другими реактивами позволяет легко выявить наличие в образце катионов серебра и свинца.

Катионы Ag^+ «открывают» в осадке после отделения хлорида свинца из горячего раствора (осадок дополнительно промывают горячей водой). Осадок $AgCl$ растворяют в растворе аммиака, затем разрушают комплекс раствором азотной кислоты и, добавляя раствор HCl , наблюдают образование белого творожистого осадка – $AgCl$.

Соединения (соли) серебра в водном растворе на свету неустойчивы, необходимо это учитывать при хранении реактивов и при выполнении эксперимента.

Действие некоторых реактивов на катионы II аналитической группы

Реактивы	Катионы		
	Ag^+	Pb^{2+}	$[Hg_2]^{2+*}$
NaOH, KOH	Ag_2O (серый осадок, растворяется в аммиаке): $Ag^+ + 2OH^- = Ag_2O + H_2O$	$Pb(OH)_2$ (белый осадок, растворяется в избытке реагента): $Pb^{2+} + 2OH^- = Pb(OH)_2$; $OH^-_{избыток} \rightarrow [PbO_2]^-$	Hg_2O (черный осадок)
	Растворяются в азотной кислоте		
NH_4OH	Ag_2O – (растворяется в избытке аммиака) $Ag_2O + NH_4OH_{изб} = Ag[(NH_3)_2]^+ + H_2O$	$Pb(OH)_2$ (белый осадок, не растворяется в избытке реагента)	Образует амидосоединение ртути $[O < Hg_2NH_2]^+$

K_2CO_3, Na_2CO_3	Ag_2CO_3 (осадок карбоната серебра желтого цвета, растворяется в азотной кислоте, аммиаке)	$Pb_2(OH)_2CO_3$ (осадок белого цвета, растворяется в минеральных, уксусной кислотах и щелочах)	Hg_2CO_3 (осадок желтого цвета, быстро разлагается до HgO и Hg , при этом выделяется CO_2)
H_2SO_4	Ag_2SO_4 (осадок растворяется в горячей воде)	$PbSO_4$ (осадок растворяется в щелочах, в растворе ацетата аммония и конц. HCl и H_2SO_4)	Hg_2SO_4 (осадок растворяется в царской водке)
	Белые осадки		

4.3.3 К III группе катионов, которые рассматриваются в учебном практикуме, относятся катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Групповым реагентом для этой группы катионов (кислотно-основная классификация) является раствор серной кислоты (сульфат-ион); образующиеся сульфаты мало растворимы в воде, уксусной и минеральных кислотах. В систематическом анализе сульфаты переводят в карбонаты (проводят карбонизацию осадка), которые растворяют в уксусной кислоте, чтобы перевести в раствор Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} для проведения дальнейшего анализа.

Катионы этой группы осаждаются в присутствии $NH_4Cl + NH_4OH$ реактивом $(NH_4)_2CO_3$ в виде карбонатов. Большинство соединений III аналитической группы бесцветны и мало растворимы

в воде. Не растворимы в воде фториды, сульфаты, сульфиты, карбонаты, оксалаты, фосфаты, хроматы бария и стронция.

При взаимодействии катионов с хромат-ионами в зависимости от условий проведения реакции образуются продукты реакции, которые позволяют разделять Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и обнаруживать их наличие в образце (табл. 5).

При взаимодействии этих катионов с родизонатом натрия (метод бумажной хроматографии) образуются продукты реакции с характерной окраской и свойствами; при

этом важно соблюдать условия выполнения опыта. Катионы кальция образуют фиолетовый осадок в щелочной среде (участвует в реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2$), который растворим в соляной кислоте. Катионы Sr^{2+} и Ba^{2+} в нейтральной среде образуют малорастворимые коричневато-оранжевые осадки, которые растворяются в соляной кислоте, при этом соединение стронция с родизонатом обесцвечивается, а соединение бария приобретает розовую окраску. Реакция с родизонатом более чувствительная:

	Родизонат		$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$
Открываемый минимум, мкг	1	25	100	
Предельная концентрация	$1:5 \cdot 10^4$	$1:2 \cdot 10^3$	$1:6 \cdot 10^4$	
Предельное разбавление	50 000	2000	60 000	

Следует обратить внимание на окрашивание пламени горелки летучими солями катионов кальция, бария и стронция.

Все катионы III группы устойчивы по отношению к действию окислителей и восстановителей.

При сопоставлении действия реактивов на катионы III аналитической группы необходимо отметить, что обнаружению Ca^{2+} мешают ионы стронция и бария, следовательно, при обнаружении ионов кальция необходимо отделить Sr^{2+} и Ba^{2+} .

В отсутствии катионов Ba^{2+} можно обнаружить Sr^{2+} с помощью реакции с насыщенным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Следует обратить внимание, что кальций при избытке в растворе SO_4 -ионов образует комплексное соединение, которое заметно растворяется в воде.

Для отделения ионов бария от других катионов можно воспользоваться действием K_2CrO_4 в уксуснокислой среде. Хроматы кальция и стронция в этих условиях растворимы.

В отсутствии катионов Ba^{2+} можно обнаружить Sr^{2+} и Ca^{2+} в растворе с помощью родизоната натрия, используя метод бумажной хроматографии.

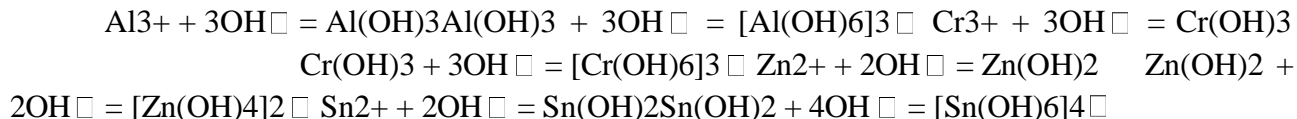
Свойство оксалата кальция не растворяться в уксусной кислоте может быть использовано для обнаружения Ca^{2+} в растворе, в присутствии катионов стронция и бария.

Действие некоторых реагентов на катионы III аналитической группы

Реактивы			
	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
NaOH (раствор)	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$
	Белые осадки из концентрированных растворов, заметно растворяются в воде		
$(NH_4)_2CO_3$ Na_2CO_3 K_2CO_3	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
	Белые осадки, которые растворяются с выделением диоксида углерода в уксусной и минеральных кислотах		
K_2CrO_4	—	$SrCrO_4$ Желтый осадок (из конц. растворов), растворяется в минеральных и уксусной кислотах	$BaCrO_4$ Желтый осадок, растворяется в минеральных кислотах и не растворяется в уксусной кислоте
$K_2Cr_2O_7$ в присутствии CH_3COONa			$BaCrO_4$ Желтый осадок
Na_2HPO_4 При pH = 5–6 pH ≥ 7	$CaHPO_4$	$SrHPO_4$	$BaHPO_4$
	$Ca_3(PO_4)_2$	$Sr_3(PO_4)_2$	$Ba_3(PO_4)_2$
	Белые осадки, растворяются в уксусной и минеральных кислотах		
$(NH_4)_2C_2O_4$	CaC_2O_4	SrC_2O_4	BaC_2O_4
	Белые осадки, растворяются в минеральных кислотах и не растворяются в уксусной кислоте		

$K_4[Fe(CN)_6]$	$CaK_2[Fe(CN)_6]$ Белый осадок, растворяется в минеральных кислотах	—	$BaK_2[Fe(CN)_6]$ Белый осадок из концентрированных растворов, растворяется в минеральных кислотах
-----------------	--	---	---

Катионы IV аналитической группы включают: Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Cr^{3+} , As^{3+} , As^{5+} . Групповым реагентом на катионы этой группы является гидроксид натрия (обычно берут избыток) в присутствии пероксида водорода, который осаждает катионы в виде гидроксидов, растворимых в избытке реактива с образованием гидроксокомплексов:



Осадки гидроксидов катионов IV группы не растворяются в водном аммиаке, за исключением гидроксида цинка, который растворяется с образованием аммиачного комплекса $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.

Открыть катионы алюминия можно капельным методом реакцией с ализарином. Открытию алюминия мешают катионы хрома, цинка, олова. Мешающие катионы можно перевести в малорастворимые соединения гексацианоферратом (II) калия. При подкислении смеси гидроксокомплексов до $pH \sim 4$ (NH_4Cl тв) в осадок выпадают $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_2$, таким образом их выделяют из смеси в систематическом анализе смеси катионов четвертой аналитической группы.

Присутствие олова (II) доказывают реакциями с солями ртути и солями висмута в щелочной среде. Ртуть и висмут при реакции с оловом (II) восстанавливаются до металлического состояния и выпадают в виде черных осадков.

Соединения Cr^{3+} обнаруживают в предварительном анализе, окисляя его пероксидом водорода до надхромовой кислоты. Эту реакцию осуществляют в предварительном анализе, присутствие других катионов в образце не мешают обнаружению Cr^{3+} . В случае наличия Sn^{2+} в анализируемом образце он будет окисляться до Sn^{4+} (в щелочной среде – SnO_3^{2-}).

В IV группе присутствуют катионы, обладающие окислитель- но- восстановительными свойствами Sn^{2+} , Cr^{3+} . В присутствии пероксида водорода катионы Sn^{2+} , Cr^{3+} , As^{3+} окисляются соответственно до гексагидроксостаннат-ионов $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$, хромат ионов CrO_4^{2-} , арсенат-ионов AsO_4^{3-} .

Соединения Cr^{3+} могут быть обнаружены в исследуемом образце реакцией окисления до надхромовой кислоты. Эта реакция проводится в предварительном анализе, так как присутствие других катионов не мешает обнаружению катиона Cr^{3+} .

Применение реакций катионов IV группы с органическими реагентами, в результате которых образуются комплексы с характерной окраской, «открытие» этих катионов упрощается.

Соли олова в водном растворе заметно гидролизуются; для проведения качественных реакций необходимо подкислять раствор, чтобы подавить гидролиз.

Окисление олова азотнокислым висмутом проходит в сильно щелочной среде, при этом в растворе образуется висмутат-ион (висмутат готовят в отдельной пробирке – водный раствор азотнокислого висмута подщелачивают и небольшое количество этого раствора добавляют к раствору соли олова).

Качественные реакции катионов IV аналитической группы

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов			
	Zn ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	Cr ³⁺
Щелочь (раствор) NaOH или KOH	Белый аморфный осадок гидроксида цинка Zn(OH) ₂ , растворимый в избытке щелочи – Zn(OH) ₂ + 2OH ⁻ = [Zn(OH) ₄] ²⁻ , в кислотах и в NH ₄ Cl	Белый осадок гидроксида алюминия Al(OH) ₃ , растворимый в избытке щелочи Al(OH) ₃ + 3OH ⁻ = [Al(OH) ₆] ³⁻ , кислотах, но не растворяется в аммиаке и NH ₄ Cl	Белый осадок гидроксида олова Sn(OH) ₂ , который растворяется в избытке щелочи Sn(OH) ₂ + 4OH ⁻ = [Sn(OH) ₆] ⁴⁻ и в кислотах	Серо-зеленый или сине-фиолетовый осадок гидроксида хрома Cr(OH) ₃ , который растворяется в избытке реагента Cr(OH) ₃ + 3OH ⁻ = [Cr(OH) ₆] ³⁻ , частично в аммиаке
Гидроксид аммония	Белый аморфный осадок гидроксида цинка, растворимый в избытке реагента с образованием бесцветного комплекса цинка	Белый осадок гидроксида алюминия, растворимый в избытке реагента, кислотах, но не растворяется в аммиаке и NH ₄ Cl	Белый осадок гидроксида олова, не растворимый в избытке реагента	Серо-зеленый или сине-фиолетовый осадок гидроксида хрома Cr(OH) ₃ , растворяется в избытке реагента, частично в аммиаке
Сульфид-ионы (NH ₄ OH + NH ₄ Cl + (NH ₄) ₂ S)	Белый осадок сульфида цинка ZnS, не растворимый в уксусной кислоте, но растворяется в минеральных кислотах	Белый осадок гидроксида алюминия	Темно-коричневый осадок SnS, не растворимый в щелочах и избытке реагента	—
K ₃ [Fe(CN) ₆]	Коричневато-желтый осадок Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ – в нейтральной или слабощелочной среде	—	—	—

5. Аналитические реактивы (4 ч.)

5.1 Вопросы к занятию

1. Изучение характерных реакций катионов V-VI аналитических групп.

5.2 При подготовке к вопросам акцентировать внимание необходимо на следующих вопросах: изучение реакций катионов V-VI группы, освоить методы систематического анализа катионов этих групп.

5.3 Краткое содержание вопросов

Катионы V аналитической группы включают: Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Bi³⁺. Групповым реагентом на катионы этой группы является гидроксид аммония, который осаждает их в виде гидроксидов, не растворимых в избытке реактива. Катионы V аналитической группы обладают склонностью к комплексообразованию и имеют переменную степень окисления (кроме магния). Гидроксиды катионов V группы, кроме гидроксида сурьмы (III), не обладают амфотерностью и не образуют растворимых аммиакатов. Катионы этой группы количественно осаждаются избытком KOH или NaOH, которые также могут быть групповым реагентом. При наличии соединений Bi³⁺ в условиях избытка щелочи в растворе может присутствовать висмутат-ион, который обнаруживают реакцией с Sn²⁺. Эта группа включает катионы, многие из которых могут быть открыты в предварительном анализе дробным методом в присутствии других катионов.

Катионы железа (II) открывают дробным методом с помощью реактива гексацианоферрата калия – K₃[Fe(CN)₆], а катионы железа

(III) – с помощью реактива гексацианоферрита калия K₄[Fe(CN)₆], а также реакцией с тиоцианатом калия (KSCN) или аммония.

Катионы Mn²⁺ и Bi³⁺ обладают восстановительными и окислительными свойствами соответственно, участвуют в реакциях окисления-восстановления. В предварительных испытаниях «открывают» катионы марганца (II) реакцией с висмутатом натрия или нитратом висмута в азотной кислоте с образованием перманганат-иона (раствор окрашивается в малиновый цвет).

Катионы висмута восстанавливаются солями олова (II) в щелочной среде, образуется BiO в виде тонкодисперсного черного осадка.

Окрашенными соединениями катионов V группы являются: хроматы (желтые), дихроматы (оранжевые), манганаты (зеленые), перманганаты (малиново-красные), гексацианоферраты (II) (желтые), гексацианоферриты (III) (красные), гексанитрокобальтаты (III) (желтые и красные). Окраску этих соединений обуславливают соответствующие анионы.

Катион Mg^{2+} не участвует в окислительно-восстановительных процессах и находится в виде гидроксида магния в осадке. В аммиачной среде ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) магний переходит в раствор, так как образует растворимую соль MgNH_4Cl_3 . Эту реакцию используют для отделения магния от осадка в систематическом анализе. Катионы магния легко обнаруживаются 8-оксихинолином, продукт реакции мало растворим в воде, выпадает в виде желто-зеленоватого осадка.

Наличие соединений магния в растворе доказывают либо реакцией с гидрофосфатом натрия, в результате которой образуется кристаллический осадок соли магнийаммонийфосфат, либо с 8-оксихинолином – выпадает желто-зеленоватый осадок – оксихинолинат магния.

Катионы сурьмы и мышьяка в учебном практикуме не рассматриваются. Проведение качественных реакций требует определенных условий, которые необходимо обязательно создавать для получения правильного результата.

Качественные реакции катионов V аналитической группы

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов				
	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Bi^{3+}
10%-ный водный раствор NH_4OH	Белый аморфный осадок гидроксида магния, растворимый в кислотах и солях аммония (NH_4Cl)	Белый осадок гидроксида марганца, растворимый в кислотах, окисляется кислородом воздуха с изменением окраски (Mn^{4+})	Белый осадок гидроксида железа, растворимый в кислотах, окисляется кислородом воздуха, приобретает красно-бурый цвет	Красно-бурый осадок, растворимый в кислотах	Белый осадок гидроксида висмута, растворимый в кислотах (соли висмута в водном растворе заметно гидролизуются)
Щелочи NaOH , KOH	Белый аморфный осадок гидроксида магния, растворимый в кислотах и солях аммония	Белый осадок гидроксида марганца, растворимый в кислотах, окисляется кислородом воздуха с изменением окраски (Mn^{4+})	Белый осадок гидроксида железа, растворимый в кислотах, окисляется кислородом воздуха, приобретает красно-бурый цвет	Красно-бурый осадок гидроксида железа, растворимый в кислотах	Белый осадок гидроксида висмута, растворимый в кислотах
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($\text{pH} < 7$)			Осадок «турнбулева синь», не растворяется в кислотах		

Катионы VI аналитической группы: Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} характеризуются способностью к комплексообразованию. Групповым реагентом на катионы этой группы катионов является гидроксид аммония, взятый в избытке. Образующиеся аммиакаты растворимы в воде, имеют характерную окраску. Растворы аммиакатов довольно устойчивы, за исключением аммиаката кобальта (II), который под влиянием кислорода воздуха переходит в аммиакат кобальта (III), имеющий вишнево-красный цвет.

Гидроксиды калия и натрия образуют с растворами, содержащими катионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , аморфные осадки гидроксидов, с катионами Hg^{2+} – оксид, с катионами Co^{2+} – основные соли. Все эти осадки растворимы в кислотах (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) и в избытке аммиака, кроме соединений ртути (II), которые растворяются в 25%-ном растворе аммиака лишь при добавлении солей аммония. Образование аммиакатов кобальта происходит при

нагревании и добавлении к раствору хлорида аммония. В присутствии окислителей реакция протекает мгновенно. Процедуру осаждения катионов VI аналитической группы с последующим растворением в растворе аммиака проводят при разделении катионов V и VI групп.

Восстановители легко восстанавливают медь (II), до Cu^+ или Cu^0 . Эти реакции применяют в систематическом анализе. Например: $\text{Cu}^{2+} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{S} + \dots$ $\text{Cu}^{2+} + \text{J}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{J} + \text{J}_2$; реакции могут быть применены как для обнаружения катионов меди, так и для отделения меди от остальных катионов VI группы.

Сероводород из нейтральных растворов осаждает все катионы VI группы в виде сульфидов. Сульфиды меди, ртути (II), никеля и кобальта окрашены в черный цвет. Сульфид кадмия имеет желтую окраску.

Действие некоторых реагентов на катионы VI аналитической группы

Реагент	Продукты аналитических реакций катионов				
	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	$^*\text{Hg}^{2+}$
25%-ный раствор NH_4OH (избыток)	Аммиакат меди, имеет сине-фиолетовую окраску $\text{Cu}[(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Аммиакат кобальта (II) переходит в аммиакат (III) $\text{Co}[(\text{NH}_3)_6]$ (вишнево-красный цвет)	Аммиакат кадмия $\text{Cd}[(\text{NH}_3)_4]$	Аммиакат никеля $\text{Ni}[(\text{NH}_3)_6]$ – образуется комплекс темно-зеленого цвета, кристаллизуется из конц. растворов	Аммиакат ртути $\text{Hg}[(\text{NH}_3)_4]$
Раствор NH_4OH (в эквивалентном количестве)	Осадок соли, содержащий катион $(\text{CuOH})^+$ (соли зеленого цвета)	Розовый осадок соли, содержащий катион $(\text{CoOH})^+$	Образуется гидроксид кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$	Осадок соли, содержащий катион $(\text{NiOH})^+$	Осадок соли, содержащий катион $(\text{NH}_2\text{Hg})^+$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Осадок смеси Cu_2S и S				Черный осадок HgS , не растворим в разб. HNO_3
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($\text{pH} < 7$)	Красно-бурый осадок $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, растворим в аммиаке	Зеленоватый осадок $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$		Зеленоватый осадок $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	
Металлическое железо, медь	Железо восстанавливает Cu^{2+} до свободного металла				Медь восстанавливает Hg^{2+} до металлической ртути

6. Методы качественного анализа (4 ч.)

6.1 Вопросы к занятию

1. Качественный анализ неизвестного вещества

6.2 При подготовке к вопросам акцентировать внимание необходимо на следующих вопросах: условиях протекания реакций обмена, составление полных и кратких ионных уравнений, умения проводить химические опыты и наблюдения.

6.3 Краткое содержание вопросов

6.3.1 Рекомендации для выполнения практической работы по определению веществ

Используем нужные слова для обозначения диагностируемых признаков (выбрать из списка):

- Цвет: белый, сероватый, желтоватый, заметно желтоватый.

- Внешний вид: порошкообразный мелкокристаллический, порошкообразный пылевидный.

- Сыпучесть: сухая (легко раздувается); влажная (слёживается).

- Отношение к воде: растворяется легко; растворяется при помешивании; растворяется при энергичном помешивании; образует клейкий сгусток; не растворяется, всплывает; не растворяется, оседает на дно.

- Реакция с раствором йода: появление синего окрашивания; реакции нет.

- Реакция среды: цвет индикаторной бумаги не изменился; стал бледно-розовым, розовым, интенсивно-розовым; зелёным; синим, интенсивно-синим.

- Реакция с кислотой: реакции нет; вскипание; энергичное вскипание.

- Реакция с нитратом серебра: реакции нет; выпадение незначительных хлопьев белого осадка; осадок творожистый белый.

Задача: в четырёх неподписанных пробирках находятся растворы веществ: серная кислота, сульфат натрия, хлорид натрия, карбонат натрия. Нужно определить, где какое вещество находится, с помощью выданных реактивов: растворов лакмуса, соляной кислоты, хлорида бария и нитрата серебра.

Ход работы:

1. Добавить в каждую из пробирок лакмус. В пробирке с серной кислотой раствор должен окраситься в красный цвет.

2. В оставшиеся три пробирки добавить соляную кислоту. В одной из пробирок будет наблюдаться выделение газа. В этой пробирке находится карбонат натрия.

3. В оставшиеся пробирки добавить хлорид бария. В пробирке, которая содержит сульфат натрия, будет выпадать белый осадок.

4. В четвёртой пробирке — хлорид натрия. Нужно доказать это, добавив нитрат серебра. Будет наблюдаться выпадение белого творожистого осадка.

7. Качественный анализ катионов (4 ч.)

7.1 Вопросы к занятию

1. Составить химические окислительно-восстановительные реакции

7.2 При подготовке к вопросам акцентировать внимание необходимо на следующих вопросах: составление окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса, определение окислителя, восстановителя

7.3 Краткое содержание вопросов

7.3.1 Степень окисления элемента - это условный заряд атома в молекуле, вычисленный исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов.

Реакции, в ходе которых происходит изменение степени окисления элементов, называются окислительно-восстановительными.

Например: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$

$\text{Zn}^0 - 2e = \text{Zn}^{+2}$ процесс окисления; Zn^0 - восстановитель

$2\text{H}^{+1} + 2e = \text{H}_2^0$ процесс восстановления; H^{+} - окислитель

Металлический цинк Отдает электроны, Окисляется, а сам является Восстановителем (восстановитель – это тот, кто электроны отдает).

Катионы водорода Взяли электроны, Восстановились, а сами являются Окислителями.

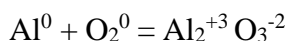
Соединение, содержащее элемент в высшей степени окисления, может быть только окислителем (например: KMnO_4).

Соединение, содержащее элемент в низшей степени окисления, может быть только восстановителем (например: H_2S).

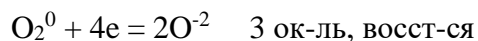
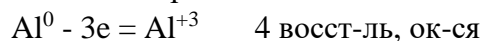
Соединение, содержащее элемент в промежуточной степени окисления, может быть и окислителем, и восстановителем в зависимости от его роли в конкретной химической реакции (например: H_2SO_3).

Алгоритм составления уравнений

Напишем уравнение реакции между алюминием и кислородом и определим степени окисления элементов



Чтобы получить степень окисления +3, атом алюминия должен отдать 3 электрона. Молекула кислорода, чтобы превратиться в кислородные атомы со степенью окисления -2, должна принять 4 электрона:

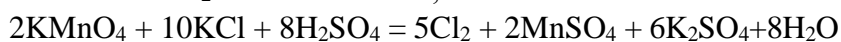
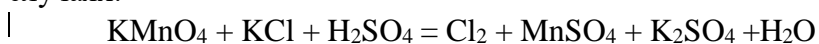


Чтобы количество отданных и принятых электронов выровнялось, первое уравнение надо умножить на 4, а второе – на 3. Для этого достаточно переместить числа отданных и принятых электронов против верхней и нижней строчки так, как показано на схеме вверху.

Если теперь в уравнении перед восстановителем (Al) мы поставим найденный нами коэффициент 4, а перед окислителем (O₂) – найденный нами коэффициент 3, то количество отданных и принятых электронов выравнивается и становится равным 12.

Электронный баланс достигнут. Видно, что перед продуктом реакции Al₂O₃ необходим коэффициент 2. Теперь уравнение окислительно-восстановительной реакции уравнено: $4\text{Al} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$

Все преимущества метода электронного баланса проявляются в более сложных случаях:



Задания.

1. Какие соединения и простые вещества могут проявлять только окислительные свойства? Выпишите такие вещества из предложенного перечня, укажите степень окисления элемента-окислителя:

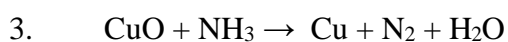
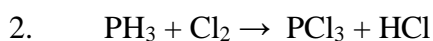
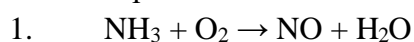
Вариант 1	Вариант 2
NH ₃ , CO, SO ₂ , KMnO ₄ , Cl ₂ , HNO ₂ .	H ₂ S, SiO, P ₂ O ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₃ , N ₂

2. Какие соединения и простые вещества могут проявлять только восстановительные свойства? Выпишите такие вещества из предложенного перечня, укажите степень окисления элемента-восстановителя:

Вариант 1	Вариант 2
H ₂ S, HMnO ₄ , Mg, Al ₂ O ₃ , KNO ₃	H ₂ SO ₃ , NH ₃ , SiO ₂ , P ₂ O ₅ , Fe

3. Подберите коэффициенты в следующих уравнениях окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель:

1. вариант



4. $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

2. вариант

1. $\text{P} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$
2. $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{S} + \text{HCl}$
3. $\text{HCl} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
5. $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

8. Качественный анализ анионов (4 ч.)

8.1 Вопросы к занятию

1. Решение задач на тему химического равновесия

8.2 При подготовке к вопросам акцентировать внимание необходимо на следующих вопросах: понятие скорости реакции, факторы, влияющие на скорость химической реакции, понятие равновесия химической реакции и условия смещения данного равновесия.

8.3 Краткое содержание вопросов

8.3.1 Понятие «скорость химической реакции» и «химическое равновесие» связаны с обратимыми химическими реакциями. Эти понятия обозначают разные аспекты: скорость реакции и состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакций равны.

Скорость химической реакции

Скорость химической реакции — это изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Определение зависит от условий реакции:

Для гомогенных реакций (продукты и реагенты находятся в одной фазе) скорость определяется как изменение концентрации вещества в единицу времени: $v = \Delta C / \Delta t$.

Для гетерогенных реакций (реагенты или продукты находятся в разных фазах, столкновение частиц происходит только на границе раздела фаз) скорость определяется как изменение количества вещества в единицу времени на единицу реакционной поверхности: $v = \Delta v / (S \cdot \Delta t)$.

Единица измерения скорости — моль/л·с.

На скорость реакции влияют: температура, концентрация, природа реагирующих веществ, наличие катализатора.

Химическое равновесие

Химическое равновесие — состояние системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. Такое равновесие называется ещё подвижным или динамическим.

Признаки химического равновесия:

Состояние системы остаётся неизменным во времени при сохранении внешних условий.

Равновесие динамическое, то есть обусловлено протеканием прямой и обратной реакции с одинаковыми скоростями.

Любое внешнее воздействие вызывает изменение в равновесии системы; если внешнее воздействие снимается, то система снова возвращается в исходное состояние.

Смещение химического равновесия происходит под влиянием внешних факторов. Например:

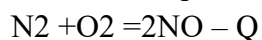
Влияние температуры: при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, при понижении — в сторону экзотермической.

Влияние давления: при повышении давления равновесие сдвигается в направлении образования веществ (исходных или продуктов) с меньшим объёмом, при понижении — в направлении образования веществ с большим объёмом.

Влияние концентрации: при повышении концентрации одного из исходных веществ равновесие сдвигается в направлении образования продуктов реакции, при повышении концентрации одного из продуктов реакции — в направлении образования исходных веществ.

Катализаторы не влияют на смещение химического равновесия, так как ускоряют одновременно и прямую, и обратную реакцию.

Задача 1. Определите, как смещается химическое равновесие в системе:



При повышении температуры, давления, концентрации продукта реакции.

Задача 2. Как нужно изменить температуру, давление, концентрацию одного из реагирующих веществ, чтобы сместить химическое равновесие в реакции $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_3(\text{г}) + Q$ в сторону продуктов реакции.

9. Гравиметрический анализ (4 ч.)

9.1 Вопросы к занятию

1. Проведение расчетов в гравиметрическом анализе

9.2 При подготовке к вопросам акцентировать внимание необходимо на следующих вопросах: методику гравиметрического анализа, расчёты и примеры задач.

9.3 Краткое содержание вопросов

9.3.1 В гравиметрическом анализе используют прямое измерение массы вещества при помощи взвешивания, поэтому этот метод является абсолютным. Определяемую составную часть выделяют либо в чистом виде, либо в виде соединения. Основным измерительным прибором являются аналитические весы. Гравиметрический анализ основан на законе сохранения массы вещества, законе постоянства состава и законе эквивалентов. Гравиметрический метод обеспечивает высокую точность, не требует сложной аппаратуры и доступен для любой химической лаборатории, но определения требуют больших затрат времени.

Гравиметрические определения делят на три вида:

1. Определяемую составную часть выделяют и взвешивают.
2. Определяемую составную часть удаляют, а остаток взвешивают.
3. Определяемую составную часть превращают в химическое соединение – гравиметрическую форму – и взвешивают.

Третий тип определения является наиболее распространенным. В ходе гравиметрического анализа определяемое вещество переводят в малорастворимое соединение (используется метод осаждения). Осадок выделяют, высушивают, прокаливают и взвешивают. В ходе определения можно выделить две формы вещества: осаждаемую и гравиметрическую (весовую):

– соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора, называется осаждаемой формой;

– соединение, в виде которого происходит взвешивание, называется гравиметрической формой или весовой.

Вещество в осаждаемой форме должно: – обладать малой растворимостью; – образовывать крупные кристаллы (такой осадок не забивает поры фильтра), мало адсорбирует

из раствора посторонние вещества и легко отмывается от различных загрязнений; – легко и полностью превращаться в вещество в весовой форме.

Вещество в весовой форме должно:

- точно соответствовать по составу химической формуле;
- быть достаточно химически устойчивой;
- содержание определяемого элемента в весовой форме должно быть как можно меньшим.

Гравиметрические методы, связанные с получением осадков, включают следующие операции:

1. Отбор средней пробы.
2. Расчет навески.
3. Взятие навески.
4. Растворение навески.
5. Осаждение.
6. Фильтрование и промывание осадка.
7. Высушивание, озоление и прокаливание осадка.
8. Расчет результатов анализа.

Различают три группы методов проведения гравиметрического анализа – методы выделения, отгонки и методы осаждения.

Методы выделения. Эти методы основаны на выделении определяемого вещества в твердую фазу в элементарном виде. Например, при определении сульфата меди в образце, содержащем индифферентные примеси, навеску образца растворяют и осаждают образовавшиеся ионы меди в виде металла, который отфильтровывают, промывают, высушивают и взвешивают на аналитических весах. Измерив массу выделенной меди, рассчитывают массу сульфата меди и его массовую долю в образце. Методы отгонки.

Эти методы основаны на измерении точной массы выделившихся в процессе анализа газообразных продуктов.

Методы отгонки применяются в нескольких вариантах:

а) определяемое вещество отгоняют из точной навески исследуемого образца и по уменьшению ее массы судят о содержании летучего компонента, например, таким способом определяют количество гигроскопической влаги в веществе и кристаллизационной воды в солях, высушивая навеску образца при определенной температуре до постоянной массы;

б) определяемое вещество переводят химическим путем в летучее состояние и отгоняют, например, при анализе силикатов, содержащейся в них диоксид кремния (SiO_2) действием плавиковой кислоты (HF) переводят в летучий продукт – тетрафторид кремния (SiF_4), который отгоняют из образца и по убыли массы навески рассчитывают содержание кремния;

в) определяемое вещество переводят в летучее состояние, отгоняют и поглощают каким-либо поглотителем, по увеличению массы которого рассчитывают содержание компонента, например, при определении карбоната кальция в известняке выделяют CO_2 , пропускают его через газопоглотительную трубку с натронной известью или аскаритом, по увеличению массы трубки определяют массу поглощенного углекислого газа и рассчитывают массу и массовую долю карбоната кальция в анализируемом образце.

Методы осаждения. Эти методы основаны на довольно простой общей схеме определения, когда навеску анализируемого образца ($m_{\text{нав}}$), содержащего определяемое

вещество (В), переводят в раствор и добавляют избыток реагента-осадителя (А). Образовавшийся осадок (форма осаждения ВbАa) отфильтровывают, промывают, высушивают (прокаливают) до постоянной массы (весовая форма С) и взвешивают на аналитических весах: Зная точную массу и состав весовой формы можно вычислить массу и массовую долю определяемого вещества в анализируемом образце

Задача 1. Какой объем физиологического раствора, содержащего около 43 0,9 % (по массе) хлорида натрия ($\rho = 1$ г/мл), следует взять для анализа, чтобы масса весовой формы AgCl составила 0,36 г?

Задача 2. Какую массу вещества, содержащего около 20 % хлорида натрия и 30 % хлорида калия, следует растворить в мерной колбе вместимостью 100 мл, чтобы из аликвоты полученного раствора объемом 10 мл получить 0,50 г весовой формы AgCl?

Задача 3. Навеску анализируемого образца массой 5,0 г, содержащего около 3 % никеля, растворили в мерной колбе вместимостью 200,0 мл. Какой объем спиртового раствора диметилглиоксима – $M(C_4H_6(NO_2)_2) = 116,1$ г/моль) с массовой долей 1,0 % ($\rho = 0,93$ г/мл) потребуется для осаждения диметилглиоксимата никеля из 20,00 мл раствора при 50 % избытке осадителя?

Задача 4. Рассчитать относительную погрешность определения, вызванную промыванием 225,3 мг осадка BaSO₄ 250 мл воды (при условии полного насыщения воды солью).

Задача 5. Вычислить концентрацию оксалата аммония, которую нужно создать в промывной жидкости, чтобы в 250 мл ее терялось не более 0,1 % осадка CaC₂O₄, масса которого 0,10 г.

10. Титриметрический анализ (4 ч.)

10.1 Вопросы к занятию

1. Проведение расчётов абсолютных и относительных ошибок.
2. Определение содержания «сухого остатка»

10.2 При подготовке к вопросам акцентировать внимание необходимо на следующих вопросах: методику проведения расчётов абсолютных и относительных ошибок, содержания «сухого остатка».

10.3 Краткое содержание вопросов

10.3.1 В практических работах по химии расчёты абсолютных и относительных ошибок (погрешностей) — важный этап обработки результатов измерений. Эти величины позволяют оценить точность измерений и провести объективный анализ полученных данных.

Абсолютная ошибка показывает, на сколько измеряемая величина больше или меньше истинной. Относительная ошибка — это отношение абсолютной ошибки к истинному значению определяемой величины, выраженное в процентах.

Абсолютная ошибка

Абсолютная ошибка равна разности между средним из измеренных значений величины и истинным значением этой величины. Формула: $\Delta_{абс} = x - x_{ист}$.

Особенности:

Абсолютная ошибка имеет знак «+» или «-», указывающий на завышение или занижение результата измерения.

В зависимости от знака абсолютные погрешности могут быть положительными или отрицательными.

Пример расчёта: если исследователь измеряет массу образца равной 5,51 грамма, известно, что фактическая масса образца — 5,80 грамма, то абсолютная ошибка: $5,51 \text{ г} - 5,80 \text{ г} = -0,29 \text{ грамма}$.

Относительная ошибка

Относительная ошибка — это отношение абсолютной ошибки к истинному значению измеряемой величины. Формула: $\text{Дотн} = D/\text{хист}$ или $\text{Дотн, \%} = 100 \cdot D/\text{хист}$.

Особенности:

Относительная ошибка обычно берётся по модулю.

Относительная погрешность сохраняет знак абсолютной погрешности и позволяет оценить точность проведённых измерений.

Пример расчёта: если абсолютная ошибка — $-0,09 \text{ г}$, а истинное значение — $5,80 \text{ г}$, то относительная ошибка: $-0,09 \text{ г} / 5,80 \text{ г} = 0,018$ (в процентах).

10.3.2 Сухой остаток в аналитической химии характеризует содержание в воде нелетучих растворённых (главным образом минеральных) и органических веществ, температура кипения которых превышает $105\text{--}110^\circ\text{C}$.

Определение содержания сухого остатка проводят гравиметрическим методом. Он основан на взвешивании высушенного при температуре 105°C остатка, полученного при выпаривании аликвотной части отфильтрованной пробы исследуемой воды.

Порядок проведения анализа:

Отбор и хранение пробы. Пробы воды объёмом не менее 500 см^3 помещают в стеклянную или полиэтиленовую посуду, предварительно ополоснув отбираемой водой. Пробы анализируют в день отбора, они не подлежат консервации.

Подготовка и выполнение измерений:

Пустые пронумерованные чашки выдерживают в сушильном шкафу при температуре $105 \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе, взвешивают.

Профильтрованную через бумажный фильтр аликвотную часть пробы воды помещают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха. Чашку наполняют не более чем на $3/4$ объёма.

После выпаривания внешнюю поверхность чашки вытирают и помещают в сушильный шкаф, нагретый до $105 \pm 2^\circ\text{C}$ на 3 часа, охлаждают в эксикаторе, взвешивают.

Высушивание, охлаждение в эксикаторе и взвешивание повторяют до достижения постоянной массы.

Вычисление результатов измерений:

Массовую концентрацию сухого остатка X (мг/дм^3) вычисляют по формуле $X = (m1 - m2) \cdot 1000/V$, где:

$m1$ — масса чашки с высушенным остатком, мг;

$m2$ — масса пустой чашки, мг;

V — объём аликвоты пробы воды, см^3 .

11. Кисотно-основное титрование (4 ч.)

11.1 Вопросы к занятию

1. Определение общей карбонатной жесткости воды

11.2 При подготовке к вопросам акцентировать внимание необходимо на следующих вопросах: расчётную методику определения жесткости воды.

11.3 Краткое содержание вопросов

11.3.1 Жесткость – один из технологических показателей, принятых для характеристики состава и качества природных вод. При оперативном контроле должна определяться жесткость воды после катионитных фильтров, воды из осветлителей при проведении в них коагуляции с известкованием и конденсата производственных потребителей пара. Жесткостью принято называть сумму молярных концентраций эквивалентов (нормальностей) находящихся в воде ионов кальция и магния. Общую жесткость определяют как суммарную концентрацию ионов кальция и магния:

$$Ж_0 = С_{\text{экв}}(\text{Ca}^{2+}) + С_{\text{экв}}(\text{Mg}^{2+})$$

Жесткость кальциевая обусловлена концентрацией ионов кальция:

$$Ж_{\text{Ca}^{2+}} = С_{\text{экв}}(\text{Ca}^{2+})$$

Жесткость магниевая обусловлена концентрацией ионов магния:

$$Ж_{\text{Mg}^{2+}} = С_{\text{экв}}(\text{Mg}^{2+})$$

По природе соединений, обуславливающих жесткость, различают карбонатную (временную) $Ж_{\text{к}}$ и не карбонатную (постоянную) $Ж_{\text{нк}}$. Карбонатная жесткость обусловлена содержанием ионов кальция и магния, эквивалентных ионам гидрокарбоната и карбоната ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, MgCO_3). Если $Ж_0 > Щ_0$, то $Ж_{\text{к}} = Щ_0$, в противном случае $Ж_{\text{к}} = Ж_0$. Некарбонатная жесткость-количество ионов кальция и магния, которое связано с анионами сильных кислот – хлоридами, сульфатами, нитратами (CaSO_4 , MgCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). $Ж_{\text{нк}} = Ж_0 - Ж_{\text{к}}$. Измеряют жесткость числом миллимолей эквивалентов ионов жесткости (Ca^{2+} и Mg^{2+}) в 1 кг воды (моль/кг). Так как плотность воды близка к единице, жесткость можно измерять в ммоль/дм³ или моль/л.

Пример 1. Рассчитайте общую жесткость воды (ммоль/л), если в 0,25 л воды содержится 16,2 мг гидрокарбоната кальция, 2,92 мг гидрокарбоната магния, 11,10 мг хлорида кальция и 9,50 мг хлорида магния.

Решение. Выразим жесткость воды (ммоль/л) двухзарядных катионов металлов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и соответствующих им солей, содержащихся в 1 л воды:

$$Ж = m_1/M_1 \cdot V + m_2/M_2 \cdot V + m_3/M_3 \cdot V + \dots,$$

где m_1 , m_2 , m_3 – масса двухзарядных катионов металлов (или соответствующих им солей) в воде, мг; M_1 , M_2 , M_3 – молярная масса эквивалентов катионов металлов (или соответствующих им солей); V – объем воды, л. Определяем молярные массы эквивалентов солей, обуславливающих жесткость воды:

$$M_{\text{э}}(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = M/2 = 162,11/2 = 81,05 \text{ мг/моль};$$

$$M_{\text{э}}(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) = M/2 = 146,34/2 = 73,17 \text{ мг/моль};$$

$$M_{\text{э}}(\text{CaCl}_2) = M/2 = 95,21/2 = 47,60 \text{ мг/моль};$$

Общая жесткость данного образца воды (ммоль/л) обусловлена содержанием в ней всех растворимых солей и равна сумме временной и постоянной жесткости:

$$Ж_{\text{общ}} = 16,20/(81,05 \cdot 0,25) + 2,92/(73,17 \cdot 0,25) + 11,10/(55,49 \cdot 0,25) + 9,50/(47,60 \cdot 0,25) = 0,80 + 0,16 + 0,80 + 0,80 = 2,56 \text{ ммоль/л}.$$

Пример 2. Найдите временную жесткость воды, если на титрование 0,1 л образца воды, содержащей гидрокарбонат магния, израсходовано $7,2 \cdot 10^{-3}$ л 0,14 н. соляной кислоты.

12. Осадительное титрование (4 ч.)

12.1 Вопросы к занятию

1. Проведение расчётов по приготовлению растворов.
2. Потенциометрическое титрование слабого основания

12.2 При подготовке к вопросам акцентировать внимание необходимо на следующих вопросах: приготовление растворов, потенциметрическое титрование

12.3 Краткое содержание вопросов

12.3.1 Осадительное титрование — количественный титриметрический метод анализа в аналитической химии, основанный на реакциях образования малорастворимых соединений, выпадающих в виде осадка. Также метод называют седиметрическим титрованием или седиметрией.

Суть метода

Анализируемые ионы взаимодействуют с титрантом, в результате чего образуется осадок. Выпадение осадка начинается, когда концентрации ионов труднорастворимого вещества достигают величины произведения растворимости (ПР).

Требования к реакциям осаждения:

реакция должна протекать количественно в соответствии с хорошо известной стехиометрией;

осадок должен быть практически нерастворимым (произведение растворимости — менее 10^{-8});

скорость реакции выпадения осадка должна быть высокой, чтобы с большой точностью можно было проследить за процессом титрования;

образующийся осадок должен иметь постоянный состав и не загрязняться в процессе осаждения в результате адсорбции и соосаждения;

должна быть возможность визуально или инструментально фиксировать точку эквивалентности.

Виды

Некоторые виды осадительного титрования:

Прямое — к раствору определяемого вещества добавляют небольшими порциями раствор титранта.

Обратное — к раствору определяемого вещества добавляют сначала заведомый избыток специального реагента и затем титруют его остаток, не вступивший в реакцию. Используется, если скорость реакции мала, не удаётся подобрать индикатор или наблюдаются побочные эффекты (например, потери определяемого вещества вследствие летучести).

Методика проведения

Точку эквивалентности в методах осадительного титрования определяют химическим путём (индикаторами на избыток титранта или исчезновение определяемого вещества) или инструментальными методами.

Для фиксации конечной точки используют, например: без индикатора (метод просветления и метод равнопомутнения); с металлохромными индикаторами (образуют с титрантом окрашенные комплексы); с адсорбционными индикаторами (органические вещества, которые адсорбируются осадком в точке эквивалентности и окрашивают его).

Расчёты

Содержание определяемого компонента рассчитывают по величине объёма титранта, израсходованного на осаждение определяемого вещества.

Растворы вторичных стандартов (титрантов, рабочих растворов) готовят приблизительной концентрации, которую точно устанавливают путём титрования ими растворов первичных стандартов (проводят стандартизацию).

Приготовление 0,1 н. раствора нитрата серебра Раствор нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента 0,1 или 0,05 моль/л (0,1н. или 0,05 н.) получают растворением рассчитанного количества химически чистого кристаллического AgNO_3 в определенном объеме воды или растворением определенной навески химически чистого серебра в химически чистой азотной кислоте. Приготовленный раствор AgNO_3 изменяется при длительном хранении. Под влиянием света разложение нитрата серебра ускоряется, поэтому раствор хранят в склянках из оранжевого стекла или в посуде, обернутой черной бумагой. Концентрацию раствора нитрата серебра определяют по раствору химически чистого хлорида натрия.

Приготовление стандартного раствора хлорида натрия Стандартный раствор хлорида натрия получают растворением точно известного количества химически чистого хлорида натрия в определенном объеме воды. Химически чистый хлорид натрия или чистую соль, полученную из насыщенного раствора хлорида натрия осаждением хлористым водородом, высушивают. Рассчитанную навеску предварительно взвешивают на технических, а затем на аналитических весах и растворяют в мерной колбе. Объем раствора доводят до метки и тщательно перемешивают. Рассчитывают титр и молярную концентрацию эквивалента раствора хлорида натрия по формулам:

$$T(\text{NaCl}) = m(\text{NaCl}) / V_k$$

$$C(1/z * \text{NaCl}) = m(\text{NaCl}) * 1000 / M(1/z * \text{NaCl}) * V_k$$

Где V_k – вместимость мерной колбы, мл.

12.3.2 Кривые потенциометрического кислотно–основного титрования показывают изменение pH раствора в ходе титрования. Форма кривой титрования, положение точки эквивалентности, величина скачка потенциала (pH) на кривой титрования зависят от силы кислоты и основания и состава раствора.

Потенциометрическое титрование удобно для определения очень слабых кислот и оснований, когда применение цветных индикаторов, меняющих окраску в интервале двух единиц pH, приводят к значительным ошибкам, а также для определения смесей слабых кислот (оснований) или многоосновных кислот, если соответствующие константы диссоциации компонентов отличаются друг от друга по меньшей мере на четыре порядка. Точное определение сильной кислоты в смеси сильной и слабой кислот возможно, если K_a слабой кислоты меньше или равна 10^{-5} .

В качестве индикаторного электрода применяют любой электрод, потенциал которого является функцией концентрации ионов водорода: водородный, хингидронный, сурьмянный, стеклянный. Широкие возможности анализа многокомпонентных смесей без разделения открывает применение неводных растворителей. Например, раздельное определение соляной и монохлоруксусной кислот невозможно в водном растворе из-за отсутствия двух скачков титрования, но его удается провести в ацетоне.

В качестве индикаторного электрода, независимо от того, какие окислительно-восстановительные системы применяются при титровании, используют электроды из благородных металлов (Pt, Au), которые выполняют функции переносчика электронов.

При осадительном титровании происходит образование малорастворимых соединений, сопровождающееся изменением концентрации ионов в растворе, что отражается на величине потенциала индикаторного электрода. В качестве индикаторного электрода используют электроды, обратимые относительно собственных катионов (металлический серебряный

электрод) или ионоселективные электроды, чувствительные к одному из ионов, участвующих в титровании. Величина скачка потенциала зависит от растворимости осадка.

13. Биологические методы анализа (4 ч.)

13.1 Вопросы к занятию

1. Определение содержания этилового спирта в водных растворах рефрактометрическим методом

13.2 При подготовке к вопросам акцентировать внимание необходимо на следующих вопросах: сущность химических методов определения концентрации этилового спирта в водно-спиртовых растворах.

13.3 Краткое содержание вопросов

13.3.1 Показатель преломления водно-спиртового раствора зависит от содержания этилового спирта. Эта зависимость носит экстремальный характер: вначале с увеличением концентрации спирта показатель преломления растет. Достигнув максимума в точке x ($n = 1,36489$ при концентрации спирта 80 % мас.), показатель преломления в дальнейшем с увеличением концентрации растворов постепенно падает. Кроме графиков, имеются таблицы, в которых показатель преломления выражен как функция концентрации водно-спиртовых растворов. Водно-спиртовые растворы, содержащие до 52 % мас. спирта, рефрактометрируются непосредственно, а более концентрированные растворы, у которых одному и тому же показателю преломления отвечают две концентрации спирта, разбавляются вдвое по массе дистиллированной водой. Определив показатель преломления, находят крепость разбавленного раствора по графику или таблице и полученную величину удваивают. Растворы объемным методом не разбавляют, так как полученный результат резко искажается за счет сжатия раствора. Работая с водно-спиртовыми растворами, соблюдают температуру растворов и призм рефрактометра ($20 \pm 0,1$) °C, так как показатель преломления спирта резко изменяется в зависимости от температуры. Этиловый спирт очень летуч, поэтому все работы с ним проводят быстро, очень осторожно и без потерь. Допустимая погрешность при параллельных анализах – 0,1 деления условной шкалы рефрактометра. Рефрактометрический метод применим для чистых водно-спиртовых растворов, поэтому при анализе бражки, пива, производственных дрожжей рефрактометрируют их дистилляты

14. Сорбция- основа хроматографии (4 ч.)

14.1 Вопросы к занятию

1. Разделение смеси катионов

14.2 При подготовке к вопросам акцентировать внимание необходимо на следующих вопросах: техника проведения процесса экстракции в лабораторных условиях

14.3 Краткое содержание вопросов

14.3.1 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 . 11 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 расствивания 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.

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: $R_f = l / L$.

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 расплывалась (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 и экспериментально найденной величине L вычисляют l – высоту подъема зоны каждого катиона из заданной смеси.

Большинство катионов образуют невидимые зоны, поэтому для их обнаружения хроматограмму обрабатывают соответствующими растворами органических и неорганических реагентов-проявителей (таблица 1).

Таблица 1 – 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.

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

15. Газовая хроматография (4 ч.)

15.1 Вопросы к занятию

1. Определение ионов Cu^{2+} и Fe^{3+}

15.2 При подготовке к вопросам акцентировать внимание необходимо на следующих вопросах: распознавать ионы Cu^{2+} , Fe^{3+} различными методами аналитической химии.

15.3 Краткое содержание вопросов

15.3.1 Практические работы по определению ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} могут включать качественные реакции с использованием реактивов, которые образуют характерные осадки или окрашивают раствор. Ниже приведены идеи для таких работ.

Определение ионов Cu^{2+}

Реактив: раствор щелочи (гидроксида натрия или калия).
 Результат: с ионами Cu^{2+} щелочи образуют голубой осадок $Cu(OH)_2$, чернеющий при нагревании вследствие превращения в CuO .

Ход работы: к раствору соли меди (например, сульфата меди) добавить раствор щелочи. В отчёте описать опыт и написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

Определение ионов Fe^{3+}

Реактив: раствор гексацианоферрата(II) калия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$).

Результат: в нейтральной или слабокислой среде гексацианоферрат(II) калия образует с ионом Fe^{3+} красно-бурый осадок гексацианоферрата(II) меди(II). Осадок нерастворим в разбавленных кислотах, но разлагается при действии щелочей.

Ход работы: в пробирку внести 2 капли раствора FeCl_3 и 2 капли раствора реагента, осторожно встряхнуть — выпадет синий осадок.

Важно: результаты опытов можно оформить в виде таблицы, указав определяемый ион, реактив, наблюдаемое явление и уравнение реакции.

БУЗУЛУКСКИЙ ГИДРОМЕЛИОРАТИВНЫЙ ТЕХНИКУМ – ФИЛИАЛ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ОРЕНБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ
САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
ОП.06 ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Специальность 35.02.20 Технология производства, первичной
переработки и хранения сельскохозяйственной продукции
Форма обучения очная

Бузулук, 2025 г.

ВВЕДЕНИЕ

Данное учебно-методическое пособие предназначено для выполнения самостоятельных работ по дисциплине «Математические методы решения прикладных профессиональных задач» для студентов специальностей 35.02.20 Технология производства, первичной переработки и хранения сельскохозяйственной продукции. Пособие соответствует требованиям федерального государственного образовательного стандарта СПО и рабочей программы по дисциплине.

Так как самостоятельная работа является обязательным условием организации учебного процесса, то данное пособие призвано способствовать приобретению студентами необходимых умений и навыков при выполнении индивидуальных работ, развитию логического мышления, умению применять полученные знания в профессиональной деятельности.

Учебно-методическое пособие содержит задания для самостоятельных работ и подробные методические указания по их выполнению с разобранными примерами. Также в пособии присутствуют таблицы и формулы, которые помогут студенту решить задания.

В процессе изучения данной дисциплины студент должен выполнить все предлагаемые задания. Номер варианта в каждом из них дается лично преподавателем и соответствует номеру студента в учебном журнале.

Время, выбранное на самостоятельную работу по данной(ым) теме(ам) обосновано: сложностью материала, большим объемом вычислительных действий и преобразований.

ОБЩИЕ ПОДХОДЫ К ЭТАПАМ ВЫПОЛНЕНИЯ САМОСТОЯТЕЛЬНЫХ РАБОТ

Выполнение самостоятельной работы должно способствовать более полному усвоению программного материала.

Методические указания для выполнения самостоятельной работы составлены в соответствии с рабочей программой по дисциплине.

Цель методических указаний – оказать помощь студентам в работе с учебной и научной литературой, в овладении определенными учебными умениями и навыками, к которым относится:

- умение накапливать информацию;
- умение творчески ее перерабатывать;
- умение выдавать новую информацию;
- умение находить на все это время.

Самостоятельная работа студентов является основным способом овладения учебным материалом в свободное от обязательных учебных занятий время.

Самостоятельная работа студентов проводится с целью:

- систематизации и закрепления полученных теоретических знаний и практических умений студентов;
- углубления и расширения теоретических знаний;
- формирования умений использовать нормативную, правовую, справочную документацию и специальную литературу;
- развития познавательных способностей и активности студентов: творческой инициативы, самостоятельности, ответственности и организованности;
- формирования самостоятельности мышления, способностей к саморазвитию, самосовершенствованию и самореализации;
- развития исследовательских умений.

В учебном процессе среднего специального учебного заведения выделяют два вида самостоятельной работы:

аудиторная;
внеаудиторная.

Для успешного овладения навыками самостоятельной работы студенту обязательно следует научиться работать с учебной литературой. Для чего необходимо знать основные пути к литературным источникам, знать, как их находить в библиотечных фондах, уметь выбрать в них нужную информацию, правильно ее обрабатывать.

Цели самостоятельной внеаудиторной работы студентов:

- закрепление, углубление, расширение и систематизация знаний, самостоятельное овладение новым учебным материалом;
- формирование профессиональных явлений;
- формирование умений и навыков самостоятельного умственного труда;
- мотивирование регулярной целенаправленной работы по освоению специальности;
- развитие самостоятельного мышления;
- формирование убежденности, волевых черт характера, способности к самоорганизации.

Основные виды самостоятельной работы студентов:

1. Первичное овладение знаниями (усвоение нового материала):

- чтение дополнительной литературы;
- составление плана текста, конспектирование прочитанного;
- выписки из текста;

- ознакомление с нормативными документами.
- 2. Закрепление и систематизация знаний:
 - работа с конспектами лекций;
 - изучение нормативных документов;
 - ответы на контрольные вопросы;
 - подготовка к выступлению на занятиях.
- 3. Применение знаний, формирование умений:
 - решение задач по образцу, вариативных задач;
 - выполнение ситуационных производственных задач;
 - выполнение индивидуальных заданий.

Основные этапы выполнения самостоятельной работы:

1. Изучить содержание задания.
2. Подобрать литературу для получения ответов на задания.
3. Составить план выполнения задания:
 - 3.1. Выбрать вопросы для изучения.
 - 3.2. Определить сроки выполнения задания.
 - 3.3. Согласовать с преподавателями намеченный план
4. Выполнить составленный план.
5. Убедиться, что задание выполнено:
 - 5.1. Оценить в полном ли объеме материал.
 - 5.2. Обдумать собранную информацию, обобщите ее.
 - 5.3. Выяснить дополнительные вопросы, возникшие в ходе выполнения задания.
 - 5.4. Изложить результаты выполнения задания в соответствии с указанием

преподавателя. Студентам необходимо знать, что для каждого этапа выполнения плана самостоятельной работы они могут обращаться за консультацией к преподавателю или руководителю для дальнейшей работы и ее корректировки.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНЫХ РАБОТ

1. История развития аналитической химии.
2. Буферные растворы. Гидролиз солей.
3. Устойчивость комплексных соединений.
4. Устойчивость комплексных соединений.
5. Методы отгонки и методы осаждения
6. Газовая хроматография.