

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Методические указания
к лабораторным занятиям
по дисциплине базовой части математического и
естественнонаучного цикла «Аналитическая химия и
физико-химические методы анализа»**



Донецк
ДОННТУ
2020

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
КАФЕДРА ОБЩЕЙ, ФИЗИЧЕСКОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
к лабораторным занятиям
по дисциплине базовой части математического и
естественнонаучного цикла «Аналитическая химия и
физико-химические методы анализа»**

для обучающихся по специальностям 18.05.01 «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий», 21.05.04 «Горное дело», по направлению 18.03.01 «Химическая технология», профиль подготовки «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» всех форм обучения

Рассмотрено:
на заседании кафедры общей, физической
и органической химии
протокол № 7 от 10 февраля 2020 г.

Утверждено:
на заседании Учебно-издательского совета
ДОННТУ
протокол № 3 от 27 апреля 2020 г.

Донецк
ДОННТУ
2020

УДК 541.1(071)
ББК 24.4
М54

Рецензент:

Ганнова Юлия Николаевна - кандидат химических наук, доцент кафедры «Прикладная экология и охрана окружающей среды» ГОУВПО «ДОННТУ».

Составители:

Зубцова Татьяна Ивановна – кандидат химических наук, доцент кафедры «Общая физическая и органическая химия» ГОУВПО «ДОННТУ»;

Волкова Елена Ивановна - кандидат химических наук, доцент кафедры «Общая физическая и органическая химия» ГОУВПО «ДОННТУ».

М54 Методические указания к лабораторным занятиям по дисциплине базовой части математического и естественно-научного цикла «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» [Электронный ресурс]: для обучающихся по специальностям 18.05.01 «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий», 21.05.04 «Горное дело», по направлению 18.03.01 «Химическая технология», профиль подготовки «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» всех форм обучения / ГОУВПО «ДОННТУ», Каф. общей, физич. и органич. химии; сост.:Т.И. Зубцова, Е.И. Волкова - Электрон. дан. (1 файл: 420 Кб).- Донецк: ДОННТУ, 2020.- Систем. Требования: ZIP-архиватор.

Методические рекомендации для проведения лабораторных занятий разработаны с целью оказания помощи обучающимся в усвоении теоретического материала и получении практических навыков по дисциплине "Аналитическая химия и физико-химические методы анализа". Содержат методики определения различных элементов, которые охватывают все основные методы количественного анализа: гравиметрические, титриметрические, электрохимические, спектроскопические. Цель данного пособия: ознакомление студентов с методами анализа, применяемыми для установления химического состава веществ и материалов, формирование комплекса теоретических знаний и практических навыков в области аналитического контроля различных производств и объектов окружающей среды.

УДК 541.1(071)
ББК 24.4

Оглавление

Введение.....	5
Общие правила выполнения лабораторных работ	5
Определение ионов SO_4^{2-} в воде	7
Стандартизация раствора хлороводородной кислоты.....	8
Определение содержания NaHCO_3 в производственных водах и карбонатной жесткости природной воды.....	10
Стандартизация раствора NaOH	12
Определение массовой доли уксусной кислоты	14
Определение аммиака в солях аммония	15
Стандартизация раствора перманганата калия	17
Определение марганца в пиролюзите	19
Стандартизация раствора тиосульфата натрия и йодометрическое определение меди.....	20
Комплексометрическое определение жесткости воды	22
Анализ щелочных сточных вод потенциометрическим титрованием.....	24
Потенциометрический анализ фосфорной кислоты и смесей на ее основе (H_3PO_4 ; $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$; $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$).....	25
Определение сульфид-ионов в растворе методом потенциометрического титрования с платиновым электродом.....	26
Определение натрия в водопроводной воде методом фотометрии пламени..	28
Определение висмута в сточной воде фотометрическим методом	29
Использованная литература	31

Введение

Подготовка специалистов химиков-технологов различного профиля включает в себя не только знание теоретических основ курса "Аналитическая химия и физико-химические методы анализа", но и получение навыков практического использования этих знаний в своей профессиональной деятельности.

В ходе преподавания дисциплины стоит задача - научить будущих инженеров квалифицировано решать вопросы выбора метода анализа, грамотно воспроизводить классические и современные методики анализов.

Цель данного пособия – дать возможность студентам параллельно с изучением теоретических разделов курса на практике познакомиться с основными методами количественного анализа, применяемыми для установления химического состава веществ и материалов, получить навыки в области аналитического контроля качества сырья, продуктов производства, объектов окружающей среды.

После изучения курса "Аналитическая химия и физико-химические методы анализа" студент должен уметь правильно оценивать область применения, достоинства и недостатки гравиметрических, титриметрических, электрохимических, спектроскопических методов анализа.

Будущий специалист должен уметь выполнять основные операции методов количественного анализа: взвешивать на аналитических весах, приготавливать стандартные растворы, титровать как с помощью индикаторов, так и потенциометрическим методом, проводить фотометрические измерения, рассчитывать результаты анализов.

Данные методические рекомендации к лабораторным работам способствуют формированию устойчивых навыков и приемов в выполнении различных анализов.

Общие правила выполнения лабораторных работ

Лабораторные работы являются важной составной частью курса "Аналитическая химия и физико-химические методы анализа". Работа в лаборатории помогает закреплению лекционного материала, развивает навыки научного экспериментирования, исследовательского подхода к изучению химии, логического химического мышления.

При проведении химического эксперимента необходимо придерживаться следующих правил.

1. Опыты следует производить только в чистой посуде.
2. Нельзя выливать излишек реактива из пробирки обратно в ёмкость для хранения реактива.
3. Сухие соли необходимо набирать чистым шпателем или ложечкой, причем излишек реактива нельзя высыпать назад в ёмкость с реактивом.
4. Не следует путать пробки, пипетки или шпатели от разных ёмкостей. В противном случае можно испортить весь реактив.
5. Чтобы внутренняя сторона пробки оставалась чистой, пробку следует класть на стол внешней стороной.

6. Отработанные дорогие (например, остатки солей серебра) реактивы необходимо сливать в специально поставленные для них ёмкости.

Правила техники безопасности и первая помощь при несчастных случаях

1. Нельзя брать вещества руками и пробовать их на вкус. При определении вещества по запаху пробирку следует держать на расстоянии и направлять движением руки воздух от отверстия пробирки к носу.

2. Опыты с концентрированными кислотами и щелочами, ядовитыми и летучими веществами следует проводить в вытяжном шкафу.

3. Не наклоняться над отверстием пробирки во избежание попадания брызг на лицо и одежду.

4. Во время нагревания жидкости держать пробирку отверстием в сторону от себя и от товарищей.

5. При разведении концентрированных кислот, особенно серной, необходимо осторожно вливать кислоту в воду!

При нарушении правил безопасности в лаборатории возникает необходимость в оказании неотложной медицинской помощи. Следует помнить правила оказания первой помощи:

1. При ранении стеклом необходимо удалить осколки из раны, смазать края раны раствором йода и перевязать бинтом.

2. При ожоге рук или лица реактив необходимо смыть большим количеством воды, затем обработать место ожога разбавленной уксусной кислотой (в случае ожога щелочами) или раствором соды (в случае ожога кислотой). После этого рану следует снова хорошо промыть водой.

3. При ожоге горячей жидкостью или горячим предметом обожжённое место необходимо обработать раствором перманганата калия, смазать мазью от ожога или вазелином.

4. При химических ожогах глаз обильно промыть глаза водой, используя специальную ванночку, а затем обратиться к врачу.

Правила противопожарной безопасности

1. При проведении опытов, в которых может произойти самовозгорание, необходимо иметь песок, одеяло и т.п.

2. В случае воспламенения горючих веществ быстро погасите горелку, выключите электронагревательные приборы, отставьте сосуд с огнеопасным веществом и тушите пожар:

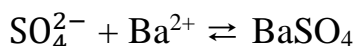
- горящие жидкости прикройте одеялом, а затем, если нужно, засыпьте песком, но не заливайте водой;
- загоревшийся фосфор гасите мокрым песком или водой;
- в случае воспламенения щелочных металлов гасите пламя только сухим песком, но не водой.

3. Во всех случаях пожара в лаборатории немедленно вызовите пожарную команду (за исключением воспламенения щелочных металлов). До прихода пожарной команды воспользуйтесь углекислотным огнетушителем.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

Определение ионов SO_4^{2-} в воде

Определение сульфат-ионов в воде основано на осаждении SO_4^{2-} в виде BaSO_4 :



Растворимость BaSO_4 в воде мала ($\text{IP}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$), поэтому это соединение является хорошей осаждаемой формой. При прокаливании осадка BaSO_4 происходит полное обезвоживание его без заметного разложения, гравиметрической формой тоже служит BaSO_4 . При осаждении BaSO_4 должны быть выдержаны определенные условия, благоприятствующие образованию сравнительно крупнокристаллических осадков. т.к. осадок BaSO_4 имеет склонность к образованию весьма мелких кристаллов, которые при фильтровании проходят через поры фильтра, что приводит к заметным потерям осадка.

Осаждение BaSO_4 , как и других кристаллических осадков, проводят из горячих растворов медленным приливанием горячего раствора осадителя при интенсивном перемешивании. В этих условиях уменьшается степень пересыщения раствора относительно осаждаемого соединения и оно, выпадает в виде более крупных кристаллов.

Для понижения растворимости BaSO_4 в конце осаждения прибавляют надлежащий избыток осадителя и фильтруют осадок после охлаждения раствора. Отфильтровав и промыв осадок BaSO_4 , его высушивают, прокалывают и точно взвешивают. По массе осадка и его формуле рассчитывают содержание в нем ионов SO_4^{2-} :

$$m_{\text{SO}_4^{2-}} = m_{\text{BaSO}_4} \frac{M_{\text{SO}_4^{2-}}}{M_{\text{BaSO}_4}}$$

где m_{BaSO_4} – масса осадка BaSO_4 , г;

$M_{\text{SO}_4^{2-}}$, M_{BaSO_4} – молярные массы соответственно SO_4^{2-} и BaSO_4 , г/моль.

Методика работы

Прибавив к полученному раствору 2 мл 2н HCl , нагревают его почти до кипения. Далее очень медленно, по каплям к исследуемому раствору приливают 10 мл кипящего 5% раствора BaCl_2 , помешивая раствор стеклянной палочкой и стараясь не касаться ею дна и стенок стакана. Вынимать палочку из стакана нельзя, т.к. при этом могут быть потеряны оставшиеся на ней частицы осадка. Затем стакан с осадком оставляют в теплом месте на 1-2 ч, чтобы произошло созревание осадка. Фильтрование осадка производят через плотный беззольный фильтр (синяя лента), сливая по палочке сначала жидкость над осадком, затем осадок промывают декантацией. Для этого к осадку приливают 20-30 мл дистиллированной воды, перемешивают, основной массе осадка дают отстояться и как можно полнее сливают воду с осевшего на дно осадка сульфата бария. Эту операцию повторяют три раза.

Затем количественно переносят осадок на фильтр и отмывают стакан кусочками фильтровальной бумаги и промывают осадок. Собранная в пробирку порция стекающей с фильтра жидкости не должна давать муть AgCl при действии AgNO_3 .

Подсушив фильтр с промытым осадком, переносят его во взвешенный и прокаленный до постоянной массы тигель и прокаливают в муфельной печи при $800-900^\circ\text{C}$ в течение 1,5-2 часов.

Затем тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают, эту операцию повторяют несколько раз до получения постоянной массы. Количество SO_4^{2-} находят по формуле

$$m_{\text{SO}_4^{2-}} = m_{\text{BaSO}_4} \cdot F = 0,4116 \cdot m_{\text{BaSO}_4}; F = \frac{M_{\text{SO}_4^{2-}}}{M_{\text{BaSO}_4}} = 0,4116$$

где 0,4116 – фактор пересчета;

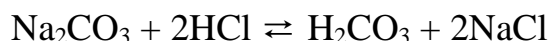
m_{BaSO_4} – масса прокаленного осадка.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

Стандартизация раствора хлороводородной кислоты

Стандартный раствор хлороводородной кислоты нельзя приготовить непосредственно разбавлением до определенного объема отмеренного или точно взвешенного количества концентрированной кислоты. Поэтому сначала готовят приблизительно 0,1н раствора HCl (студенты используют готовый раствор), а затем его концентрацию точно определяют по первичному стандартному веществу. В качестве первичного стандарта берут безводный карбонат натрия Na_2CO_3 (марки х.ч.). Во избежание ошибок за счет взвешивания малых навесок в качестве метода стандартизации применяют метод пипетирования.

Установка концентрации (стандартизация) HCl основана на реакции:



Момент эквивалентности фиксируется по индикатору метилоранж ($\Delta\text{pH} = 3,1 - 4,4$).

Сущность лабораторной работы заключается в приготовлении стандартного раствора Na_2CO_3 (растворением точной навески его в мерной колбе) и титровании раствором HCl аликвотной части (точного объема) приготовленного стандартного раствора раствором HCl .

Соответственно приведенному уравнению реакции рассчитывают молярную массу эквивалента Na_2CO_3 :

$$M\left(\frac{1}{2} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3\right) = \frac{1}{2} \cdot 106 = 53 \text{ г/моль.}$$

Методика работы

1. *Приготовление 100 мл 0,1н раствора Na₂CO₃*. Рассчитывают величину навески соды, необходимой для приготовления нужного раствора Na₂CO₃:

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{C_{1/2\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot M_{1/2\text{Na}_2\text{CO}_3}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 100 \cdot 53}{1000} = 0,53 \text{ г}$$

Взвешивают рассчитанное количество Na₂CO₃ на технических весах, затем навеску переносят в бюкс и взвешивают на аналитических весах. Не следует стремиться к тому, чтобы навеска точно совпадала с расчетной величиной. По массе навески $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ и объему мерной колбы V_K можно рассчитать концентрацию карбоната натрия:

$$C_{1/2\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 1000}{M_{1/2\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_K}$$

Взятую навеску соды переносят через воронку в мерную колбу, растворяют в 30-50 мл дистиллированной воды, доводят водой до метки и перемешивают, закрыв колбу пальцем и переворачивая ее.

2. *Стандартизация раствора HCl*. С помощью пипетки вместимостью 10 мл - 20 мл отбирают аликвотную часть раствора в чистую коническую колбу. Пипетку предварительно ополаскивают этим же раствором Na₂CO₃.

В колбу добавляют 1-2 капли метилового оранжевого. Бюретку промывают дистиллированной водой и раствором HCl и полностью заполняют титрантом, включая и стеклянный наконечник. Устанавливают уровень жидкости в бюретке по нижнему мениску на ноль. Титрование проводят до перехода окраски из желтой в оранжевую. Для получения правильных результатов можно приготовить "свидетель", т.е. раствор, имеющий переходную окраску индикатора. Для этого в отдельную колбу наливают 10 мл дистиллированной воды, 1 каплю метилового оранжевого и приливают 1-2 капли HCl. Титрование раствора Na₂CO₃ ведут до совпадения окраски титруемого раствора с окраской "свидетеля". Титрование повторяют трижды. По среднему результату рассчитывают нормальную концентрацию хлороводородной кислоты:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{C_{(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)} \cdot V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{HCl}}}$$

где $C_{(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)}$ – нормальная концентрация раствора Na₂CO₃, моль/л;

$V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – объем раствора Na₂CO₃, взятый для титрования, мл;

V_{HCl} – объем раствора HCl, затраченный на титрование аликвотной части раствора Na₂CO₃.

Результаты титрования заносят в таблицу и проводят статистическую обработку экспериментальных данных.

Таблица

Статистическая обработка результатов, полученных при определении
концентрации раствора HCl

№	V_{HCl} , мл	C_{HCl} , моль/л	\overline{C}_{HCl}	$C_i - \overline{C}$	$(C_i - \overline{C})^2$	S_n	$\overline{C} \pm \Delta C$
1.							
2.							
3.							

S_n – стандартное отклонение воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum(C_i - \overline{C})^2}{n - 1}}$$

где \overline{C} – среднее арифметическое значение концентрации раствора HCl;
 C_i – результат единичного измерения концентрации;
 n – число параллельных измерений.

Доверительный интервал среднего результата \overline{C} рассчитывают по формуле

$$\overline{C} \pm \Delta C = \overline{C} \pm t_{\alpha, n} \frac{S_n}{\sqrt{n}}$$

где $t_{\alpha, n}$ – коэффициент Стьюдента, зависящий от числа измерений n и степени вероятности α .

На практике α принимают равным 0,95; $t_{\alpha, n}$ находят из таблицы. Для этой вероятности при $n = 4$, $t_{\alpha, n} = 3,18$; $n = 5$, $t_{\alpha, n} = 2,78$; $n = 6$, $t_{\alpha, n} = 2,57$.

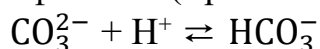
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

Определение содержания $NaHCO_3$ в производственных водах и карбонатной жесткости природной воды

Временная жесткость воды обусловлена содержанием HCO_3^- , при кипячении происходит реакция:



В некоторых случаях воды и производственные растворы могут содержать и ионы CO_3^{2-} , титрование смеси ионов CO_3^{2-} и HCO_3^- протекает по ступеням. Вначале идет реакция, момент эквивалентности которой можно определить с индикатором фенолфталеин ($\Delta pH = 8 - 9,5$):



Затем происходит нейтрализация ионов HCO_3^- , полученных в результате первого процесса и присутствовавших в исходной смеси:



Момент эквивалентности этой реакции можно определить по индикатору метилоранж ($\Delta pH = 3,1 - 4,4$).

При определении временной жесткости воды ионы HCO_3^- титруют стандартным раствором HCl с индикатором метилоранж. Временную жесткость воды выражают в ммоль/л.

Сущность лабораторной работы заключается в определении оптимального объема пробы (на титрование должно расходоваться 5-20 мл HCl), отборе аликвотных проб и титровании раствором HCl . Если проба имеет рН выше 8,3 (при этом индикатор фенолфталеин окрашивается в красный цвет), то для определения содержания ионов HCO_3^- вначале к пробе добавляют фенолфталеин и оттитровывают до его обесцвечивания, затем проводят титрование метилоранжем.

Методика работы

1. *Определение временной жесткости воды.* Отбирают аликвотную пробу анализируемой воды, добавляют 1-2 капли метилоранжа и титруют стандартным раствором HCl . Исходя из объема HCl , истраченного на титрование, определяют оптимальный объем пробы.

Отбирают рассчитанный объем пробы, добавляют 1-2 капли метилоранжа и оттитровывают стандартным раствором HCl . Титрование повторяют 3-4 раза.

Временную жесткость рассчитывают по формуле

$$Ж = C_{(1/1\text{HCl})} \cdot V_{\text{HCl}} \frac{1000}{V_{\text{пробы}}}$$

где $Ж$ – временная жесткость воды, ммоль-экв/л;

$C_{(1/1\text{HCl})}$ – нормальная концентрация раствора HCl , моль/л;

V_{HCl} – объем раствора HCl , затраченного на титрование, мл;

$V_{\text{пробы}}$ – объем анализируемого раствора, мл.

Полученные экспериментальные данные заносят в таблицу и проводят статистическую обработку результатов анализа.

Таблица

Статистическая обработка результатов, полученных при определении жесткости воды

№	$V_{\text{пробы}}$, мл	$Ж$, ммоль-экв/л	$\bar{Ж}$	$Ж_i - \bar{Ж}$	$(Ж_i - \bar{Ж})^2$	S_n	$\bar{Ж} \pm \Delta Ж$
1.							
2.							
3.							
4.							

S_n – стандартное отклонение воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum (Ж_i - \bar{Ж})^2}{n - 1}}$$

где $\bar{Ж}$ – среднее арифметическое значение жесткости;

$Ж_i$ – результат единичного измерения жесткости;

n – число параллельных измерений.

Доверительный интервал среднего результата \bar{X} рассчитывают по формуле

$$\bar{X} \pm \Delta X = \bar{X} \pm t_{\alpha, n} \frac{S_n}{\sqrt{n}}$$

где $t_{\alpha, n}$ – коэффициент Стьюдента, зависящий от числа измерений n и степени вероятности α .

На практике α принимают равным 0,95; $t_{\alpha, n}$ находят из таблицы. Для этой вероятности при $n = 4$, $t_{\alpha, n} = 3,18$; $n = 5$, $t_{\alpha, n} = 2,78$; $n = 6$, $t_{\alpha, n} = 2,57$.

2. *Определение содержания NaHCO_3 в производственных водах.* Определяют оптимальный объем производственной воды, титруя аликвотные части анализируемой воды стандартным раствором HCl в присутствии 1-2 капель индикатора метилоранжа. На титрование должно идти 5-20 мл раствора HCl . Затем отбирают рассчитанный объем пробы, добавляют 1-2 капли метилоранжа и оттитровывают стандартным раствором HCl . Титрование повторяют 3-4 раза.

Содержание NaHCO_3 в 1 л воды рассчитывают по формуле

$$m_{\text{NaHCO}_3} = \frac{C_{(1/2\text{HCl})} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{NaHCO}_3} \cdot 1000}{1000 \cdot V_{\text{пробы}}}$$

m_{NaHCO_3} – масса NaHCO_3 , г;

$C_{(1/2\text{HCl})}$ – нормальная концентрация HCl , моль/л;

V_{HCl} – объем раствора HCl , затраченный на титрование, мл;

M_{NaHCO_3} – молярная масса NaHCO_3 , г/моль;

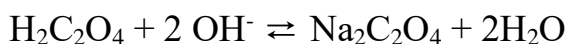
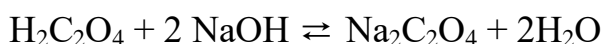
$V_{\text{пробы}}$ – объем анализируемого раствора, мл.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

Стандартизация раствора NaOH

Стандартный раствор NaOH нельзя приготовить непосредственно взятием точной навески химически чистого едкого натра. Едкий натр представляет собой гигроскопическое вещество, которое легко реагирует с CO_2 воздуха и парами воды. Поэтому NaOH не отвечает требованиям, предъявляемым к первичным стандартам.

Обычно готовят раствор приблизительной концентрации, а затем точную концентрацию устанавливают с помощью первичного стандартного вещества. В качестве первичного стандарта чаще всего применяют щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Титрование проводят методом пипетирования. Установка концентрации стандартного раствора NaOH основана на реакции



Момент эквивалентности фиксируется по индикатору фенолфталеин ($\text{pH} = 8-9,6$).

Сущность лабораторной работы заключается в приготовлении стандартного раствора щавелевой кислоты (растворение точной навески х.ч. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в мерной колбе) и титрование раствором NaOH аликвотной пробы приготовленного стандартного раствора щавелевой кислоты.

Молярную массу эквивалента $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ рассчитывают, исходя из приведенного выражения:

$$M_{(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = 1/2 \cdot 126 = 63 \text{ г/моль}$$

Методика работы

1. *Приготовление 100 мл 0,1 н раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.* Величина навески щавелевой кислоты для приготовления требуемого раствора равна

$$m_{(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{C_{(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \cdot V_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \cdot M_{(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 100 \cdot 63}{1000} = 0,63 \text{ г}$$

Рассчитанную навеску кислоты берут на технических весах, пересыпают в бюкс для взвешивания, затем взвешивают на аналитических весах. Кислоту пересыпают через сухую воронку в мерную колбу вместимостью 100 мл. Воронку смывают дистиллированной водой, растворяют кислоту в 40-60 мл дистиллированной воды, доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой, закрывают пальцем и перемешивают. Вычисляют концентрацию полученного раствора по формуле

$$C_{(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{m_{(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}}{V_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \cdot M_{(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}}$$

2. *Стандартизация раствора NaOH .* Отбирают пипеткой 10 мл приготовленного раствора щавелевой кислоты (предварительно ополоснув ее этим же раствором) в коническую колбу, добавляют 1-2 капли раствора фенолфталеина. Бюретку, предварительно ополоснутую дистиллированной водой и раствором NaOH , полностью заполняют титрантом, включая и стеклянный наконечник. Устанавливают уровень жидкости в бюретке по нижней границе мениска на нулевом делении шкалы.

Для определения концентрации раствора NaOH приготовленный раствор титруют раствором NaOH до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей при перемешивании в течение 20-30 секунд. Выполняют три параллельных титрования. Результаты записывают в лабораторный журнал и по среднему объему рассчитывают нормальную концентрацию NaOH :

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{C_{(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \cdot V_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}}{V_{\text{NaOH}}}$$

где $C_{(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$ – нормальная концентрация раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, моль/л;

$V_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$ – объем раствора щавелевой кислоты, взятый для титрования;

V_{NaOH} – объем раствора NaOH , пошедший на титрование щавелевой кислоты, мл.

Рассчитывают нормальную концентрацию NaOH, полученные данные заносят в таблицу, проводят статистическую обработку результатов анализа.

Таблица

Статистическая обработка результатов, полученных при определении концентрации раствора NaOH

№	V_{NaOH} , мл	C_{NaOH} , моль/л	$\overline{C}_{\text{NaOH}}$	$C_i - \overline{C}$	$(C_i - \overline{C})^2$	S_n	$\overline{C} \pm \Delta C$
1.							
2.							
3.							

S_n – стандартное отклонение воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum(C_i - \overline{C})^2}{n - 1}}$$

где \overline{C} – среднее арифметическое значение концентрации раствора NaOH;

C_i – результат единичного измерения концентрации;

n – число параллельных измерений.

Доверительный интервал среднего результата \overline{C} рассчитывают по формуле

$$\overline{C} \pm \Delta C = \overline{C} \pm t_{\alpha, n} \frac{S_n}{\sqrt{n}}$$

где $t_{\alpha, n}$ – коэффициент Стьюдента, зависящий от числа измерений n и степени вероятности α .

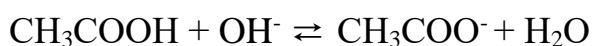
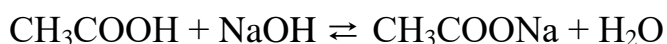
На практике α принимают равным 0,95; $t_{\alpha, n}$ находят из таблицы. Для этой вероятности при $n = 4$, $t_{\alpha, n} = 3,18$; $n = 5$, $t_{\alpha, n} = 2,78$; $n = 6$, $t_{\alpha, n} = 2,57$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5

Определение массовой доли уксусной кислоты

Уксусная кислота является слабой кислотой. Значение константы кислотной диссоциации ($K = 1,74 \cdot 10^{-5}$; $pK = 4,76$) свидетельствует о том, что титрование данной кислоты раствором щелочи возможно.

Взаимодействие с NaOH протекает по реакции



Молярная масса эквивалента кислоты

$$M_{(1/1\text{CH}_3\text{COOH})} = 60 \text{ г/моль}$$

В момент эквивалентности получается раствор уксуснокислого натрия, который подвергается гидролизу.

Поэтому оттитрованный раствор имеет слабощелочную реакцию, рН в точке эквивалентности можно вычислить по формуле

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \cdot \text{pK} + 1/2 \cdot \lg C_{\text{соли}} = 9,4$$

Наиболее подходящим индикатором для фиксирования момента эквивалентности в данном случае является фенолфталеин (рН = 8,2 - 10,0).

Методика работы

1. *Приготовление исследуемого раствора уксусной кислоты.* Полученный у преподавателя раствор кислоты помещают во взвешенный на аналитических весах стеклянный бюкс, закрывают крышкой и вновь взвешивают на аналитических весах.

Навеску кислоты количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, смывая бюкс и крышку дистиллированной водой до исчезновения запаха. Раствор разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

2. *Установление концентрации уксусной кислоты.* Пипеткой отбирают аликвотную часть раствора в 10 мл в коническую колбу, добавляют 1-2 капли индикатора фенолфталеина и титруют стандартным раствором NaOH до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 секунд. Титрование повторяют трижды и по среднему результату рассчитывают процентное содержание уксусной кислоты:

$$\omega_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{(1/1\text{CH}_3\text{COOH})} \cdot V_{\text{K}} \cdot 100}{1000 \cdot V_{\text{ал}} \cdot m_{\text{кислоты}}}$$

где C_{NaOH} – нормальная концентрация раствора NaOH, моль/л;

V_{NaOH} – объем раствора NaOH, пошедший на титрование щавелевой кислоты, мл;

$V_{\text{ал}}$ – объем аликвотной части раствора CH_3COOH , мл;

V_{K} – объем колбы, где находится уксусная кислота, мл;

$m_{\text{кислоты}}$ – масса кислоты, взятая на аналитических весах, г.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6

Определение аммиака в солях аммония

Азот входит в состав многих органических и неорганических соединений. Его приходится определять при анализе веществ растительного и животного происхождения, а также многих технических материалов. Для этого органическое вещество нагревают с концентрированной серной кислотой, при этом вещество разрушается, азот превращается в аммонийную соль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Разлагая эту соль, определяют выделяющийся аммиак и вычисляют процентное содержание азота в пробе.

Растворы аммонийных солей вследствие гидролиза имеют кислую среду, но непосредственно титровать их щелочью нельзя из-за отсутствия

скачка рН на кривой титрования. Поэтому применяют косвенные методы. Чаще всего используют метод обратного титрования, при котором исследуемую смесь обрабатывают избытком стандартного раствора щелочи, выделяющийся аммиак удаляют кипячением, оставшуюся щелочь титруют раствором НСl.

Методика работы

Взвешивают на аналитических весах около 0,7 г исследуемого вещества, переносят навеску в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в воде, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. Отбирают пипеткой аликвотную часть 10 мл и помещают ее в коническую колбу. Прибавляют 25 мл стандартного раствора NaOH и нагревают до полного удаления аммиака. Полноту удаления проверяют красной лакмусовой бумагой.

К остывшему раствору прибавляют 1-2 капли метилового оранжевого и титруют раствором НСl, концентрация которого известна. Содержание аммиака рассчитывают по формуле

$$\omega_{(\text{NH}_3)} = \frac{(C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}) \cdot M_{\text{NH}_3} \cdot V_K \cdot 100}{1000 \cdot V_{\text{ал}} \cdot m_{\text{нов}}}$$

C_{NaOH} – нормальная концентрация раствора NaOH, моль/л;

V_{NaOH} – объем раствора NaOH, взятый для опыта, мл;

C_{HCl} – нормальная концентрация раствора НСl, моль/л;

V_{HCl} – НСl, затраченный на титрование избытка NaOH, мл;

$V_{\text{ал}}$ – объем аликвотной части, взятой для анализа, мл;

V_K – объем колбы, содержащей раствор анализируемого вещества в воде, мл;

$m_{\text{нов}}$ – масса вещества, взятого для анализа, г.

Таблица

Статистическая обработка результатов, полученных при определении концентрации раствора NaOH

№	V_{NaOH} , мл	C_{NaOH} , моль/л	$\overline{C_{\text{NaOH}}}$	$C_i - \overline{C}$	$(C_i - \overline{C})^2$	S_n	$\overline{C} \pm \Delta C$
1.							
2.							
3.							

S_n – стандартное отклонение воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum(C_i - \overline{C})^2}{n - 1}}$$

где \overline{C} – среднее арифметическое значение концентрации раствора NaOH;

C_i – результат единичного измерения концентрации;

n – число параллельных измерений.

Доверительный интервал среднего результата \bar{C} рассчитывают по формуле

$$\bar{C} \pm \Delta C = \bar{C} \pm t_{\alpha, n} \frac{S_n}{\sqrt{n}}$$

где $t_{\alpha, n}$ – коэффициент Стьюдента, зависящий от числа измерений n и степени вероятности α .

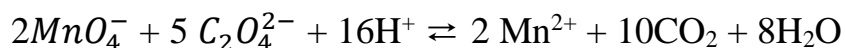
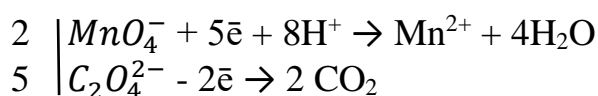
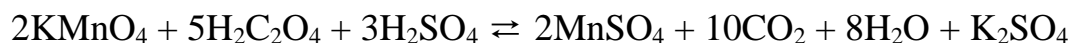
На практике α принимают равным 0,95; $t_{\alpha, n}$ находят из таблицы. Для этой вероятности при $n = 4$, $t_{\alpha, n} = 3,18$; $n = 5$, $t_{\alpha, n} = 2,78$; $n = 6$, $t_{\alpha, n} = 2,57$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7

Стандартизация раствора перманганата калия

Стандартный раствор перманганата калия по точной навеске приготовить нельзя, так как в нем всегда содержатся продукты разрушения, главным образом MnO_2 . Перед установкой точной концентрации раствор $KMnO_4$ выдерживают 7-10 дней, фильтруют методом сифонирования и сохраняют в склянке темного стекла. Первичным стандартом для установки точной концентрации перманганата калия чаще всего является щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Реакция окисления щавелевой кислоты перманганатом калия относится к типу автокаталитических. Она катализируется катионами Mn^{2+} , образующимися в процессе реакции. Поэтому первые капли перманганата калия, добавленные в раствор щавелевой кислоты, обесцвечиваются медленно:



Молярные массы эквивалентов веществ, участвующих в реакции, равны:

$$M_{(1/5KMnO_4)} = 1,5 \cdot 158,04 = 31,61 \text{ г/моль};$$

$$M_{(1/2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)} = 1/2 \cdot 126 = 63 \text{ г/моль}.$$

Титрование раствора щавелевой кислоты рабочим раствором перманганата калия производят без применения специальных индикаторов, т.к. сам перманганат имеет интенсивную окраску и избыточная капля реагента обнаруживается легко. Титрование ведут до бледно-розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 секунд.

Методика работы

1. *Приготовление 100 мл 0,1 н раствора щавелевой кислоты.* Величина навески для приготовления требуемого раствора равна:

$$m_{(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)} = C_{(1/2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)} \cdot V_{(H_2C_2O_4)} \cdot M_{(1/2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)} = 0,1 \cdot 0,1 \cdot 63 = 0,63 \text{ г}$$

Рассчитанную навеску щавелевой кислоты берут на технических весах, пересыпают в бюкс для взвешивания и взвешивают на аналитических весах. Пересыпают через сухую воронку в мерную колбу вместимостью 100 мл. Бюкс с остатком кислоты взвешивают, вычисляют массу $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В мерную колбу, смывая воронку, наливают 40-50 мл дистиллированной воды, растворяют навеску, доводят колбу до метки и перемешивают. Вычисляют концентрацию полученного раствора:

$$C_{(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{m_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}}{V_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \cdot M_{(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}}$$

где $m_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}$ – навеска щавелевой кислоты;

$V_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$ – объем колбы, мл;

$M_{(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}$ – молярная масса эквивалента щавелевой кислоты, г/моль.

2. *Стандартизация раствора перманганата калия.* Аликвотную часть приготовленного раствора щавелевой кислоты в 10 мл отбирают в колбу для титрования, добавляют 5 мл H_2SO_4 (1:4), нагревают до 60-80°C и титруют раствором KMnO_4 до появления слабо-розовой окраски от одной избыточной капли титранта.

Титрование повторяют несколько раз до получения сходящихся результатов.

Рассчитывают нормальную концентрацию перманганата калия по уравнению

$$C_{(1/5\text{KMnO}_4)} = \frac{C_{(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \cdot V_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}}{V_{\text{KMnO}_4}}$$

где $C_{(1/5\text{KMnO}_4)}$ – нормальная концентрация раствора KMnO_4 , моль/л;

$C_{(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$ – нормальная концентрация раствора щавелевой кислоты, моль/л;

$V_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$ – объем стандартного раствора щавелевой кислоты, мл;

V_{KMnO_4} – объем раствора перманганата калия, израсходованный на титрование, мл.

Полученные данные заносят в таблицу, проводят статистическую обработку данных.

Таблица

Статистическая обработка результатов, полученных при определении концентрации раствора KMnO_4

№	V_{KMnO_4} , мл	$C_{(1/5\text{KMnO}_4)}$, моль/л	$\overline{C_{\text{KMnO}_4}}$	$C_i - \overline{C}$	$(C_i - \overline{C})^2$	S_n	$\overline{C} \pm \Delta C$
1.							
2.							
3.							

S_n – стандартное отклонение воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum(C_i - \bar{C})^2}{n - 1}}$$

где \bar{C} – среднее арифметическое значение концентрации раствора KMnO_4 ;
 C_i – результат единичного измерения концентрации;
 n – число параллельных измерений.

Доверительный интервал среднего результата \bar{C} рассчитывают по формуле

$$\bar{C} \pm \Delta C = \bar{C} \pm t_{\alpha, n} \frac{S_n}{\sqrt{n}}$$

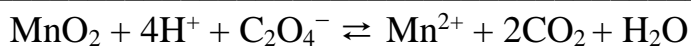
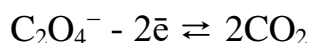
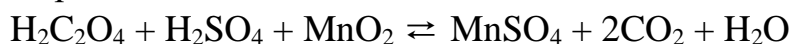
где $t_{\alpha, n}$ – коэффициент Стьюдента, зависящий от числа измерений n и степени вероятности α .

На практике α принимают равным 0,95; $t_{\alpha, n}$ находят из таблицы. Для этой вероятности при $n = 4$, $t_{\alpha, n} = 3,18$; $n = 5$, $t_{\alpha, n} = 2,78$; $n = 6$, $t_{\alpha, n} = 2,57$.

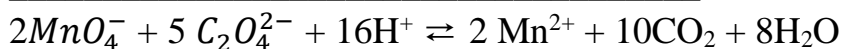
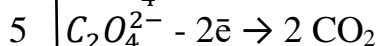
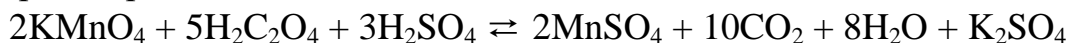
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8

Определение марганца в пиролюзите

При анализе пиролюзита, представляющего собой марганцевую руду, содержащую только одно соединение марганца MnO_2 , используют окислительные свойства этого соединения, прибегая к титрованию по остатку или титрованию по замещению. Один из способов анализа руд такого состава заключается в растворении навески руды в смеси кислот – серной и щавелевой. Растворение ведут при нагревании в присутствии избытка стандартного раствора щавелевой кислоты:



Не вступившую в реакцию щавелевую кислоту титруют стандартным раствором перманганата калия:



Молярные массы эквивалентов веществ, участвующих в реакции, равны:

$$M_{(1/5\text{KMnO}_4)} = 1,5 \cdot 158,04 = 31,61 \text{ г/моль};$$

$$M_{(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = 1/2 \cdot 126 = 63 \text{ г/моль}.$$

$$M_{(1/2\text{Mn})} = 1/2 \cdot 55 = 27,5 \text{ г/моль}.$$

Методика работы

Навеску руды, взвешенную на аналитических весах, помещают в коническую колбу для растворения.

К руде приливают 15 мл H_2SO_4 (1:4) и 20 мл стандартного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Колбу нагревают, не допуская интенсивного кипения, до полного разложения MnO_2 . Так руды данного состава содержат в большом количестве SiO_2 , разложение руды кислотами не может быть полным. После конца разложения в колбе должен оставаться белый остаток SiO_2 , отсутствие черных крупинок указывает на полное растворение MnO_2 .

Полученный горячий раствор титруют стандартным раствором перманганата калия до появления слабо-розовой окраски титруемого раствора. Исходя из объема стандартного раствора KMnO_4 , израсходованного на титрование избытка $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, вычисляют массовую долю марганца в руде по формуле:

$$\omega_{\text{Mn}} = \left(C_{(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} - C_{((1/5\text{KMnO}_4))} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \right) \cdot \frac{M_{(1/2\text{Mn})}}{m} \cdot 100\%$$

где $C_{(1/5\text{KMnO}_4)}$ – нормальная концентрация KMnO_4 , моль/л;

$C_{(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$ – нормальная концентрация раствора щавелевой кислоты, моль/л;

$V_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$ – объем стандартного раствора щавелевой кислоты, взятый при растворении, л;

V_{KMnO_4} – объем раствора KMnO_4 , затраченный на титрование избытка $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, л;

$M_{(1/2\text{Mn})}$ – молярная масса эквивалента марганца, г/моль;

m – навеска руды, г.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9

Стандартизация раствора тиосульфата натрия и йодометрическое определение меди

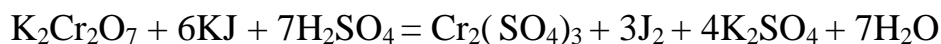
1. Стандартизация раствора тиосульфата натрия.

Приготовить стандартный раствор тиосульфата натрия по точной навеске нельзя, т.к. он не отвечает всем требованиям к исходным веществам. Для установления точной концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ используют стандартный раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Стандартизация заключается в титровании раствором тиосульфата натрия йода, выделившегося при прибавлении раствора йодистого калия к точному объему стандартного раствора дихромата калия.

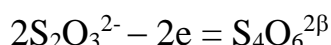
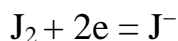
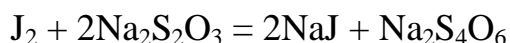
Методика работы

В колбу для титрования помещают аликвотную часть стандартного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (5-10 мл), прибавляют 10 мл раствора серной кислоты (1:4),

10 мл 10% раствора КJ и выдерживают в темном месте 5 минут. При этом протекает реакция:



Выделившийся йод титруют рабочим раствором тиосульфата натрия до светло-желтого цвета. Затем добавляют 5-10 капель раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения темно-синего цвета.



Измеряют объем тиосульфата натрия, затраченный на титрование йода, выделившегося под действием окислителя.

$$n_{(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = n_{(1/2\text{J}_2)} = n_{(1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$$

Нормальную концентрацию $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ рассчитывают по формуле:

$$C_{(1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{C_{(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

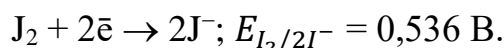
где $C_{(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}$ – нормальная концентрация $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, моль/л;

$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ – объем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, взятый для анализа, мл;

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, затраченный на титрование, мл

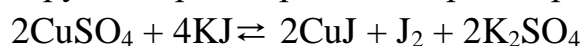
2. Йодометрическое определение меди

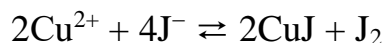
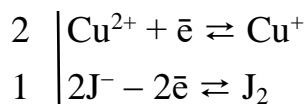
Йодометрические методы основаны на полуреакции:



Их делят на две категории – прямые и косвенные. К первой относят методы, основанные на титровании легко окисляющихся веществ стандартным раствором йода. Поскольку стандартный потенциал пары $\text{J}_2/2\text{J}^-$ невелик, то прямые методы находят ограниченное применение. В косвенных методах используют прием титрования заместителя. К определяемому окислителю добавляют избыток йодида калия. В результате реакции образуется йод в количестве, химически эквивалентном количеству определяемого окислителя, который оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Точку эквивалентности при йодометрических определениях устанавливают с помощью крахмала.

Йодометрическое определение меди заключается в действии на анализируемый раствор избытка раствора йодида калия:



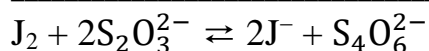
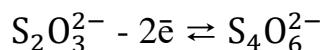
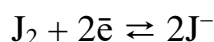
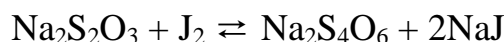


Молярная масса эквивалента меди $M_{\text{Cu}} = 63,55$ г/моль. Судя по величинам стандартных окислительно-восстановительных потенциалов

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,15 \text{ В}; \quad E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^{\circ} = 0,536 \text{ В}$$

реакция должна протекать в обратном направлении. Однако выпадение в осадок йодида меди (I) смещает равновесие реакции, что делает возможным прямое направление реакции.

Йод, выделившийся в количестве, эквивалентном количеству меди (II), оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



Методика работы

В коническую колбу для титрования помещают анализируемый раствор, содержащий медь, добавляют 5 мл 15% КJ. Выдерживают приготовленный раствор в течение 5 мин для завершения реакции. Затем титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до светло-желтой окраски. Прерывают титрование, добавляют 1-2 мл крахмала, при этом раствор синее, и продолжают титровать до исчезновения синего оттенка в окраске.

Содержание меди в растворе рассчитывают по уравнению:

$$m_{\text{Cu}} = C_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \cdot V_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \cdot M_{\text{Cu}}$$

где $C_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$ – нормальная концентрация раствора тиосульфата, моль/л;

$V_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$ – объем тиосульфата, пошедший на титрование, л;

M_{Cu} – молярная масса эквивалента меди.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №10

Комплексометрическое определение жесткости воды

Жесткость воды обусловлена наличием в ней растворимых солей кальция и магния.

В основе комплексометрического титрования лежит реакция взаимодействия катионов кальция и магния с комплексоном III, представляющим собой динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной

кислоты (ЭДТА). Получающиеся соединения отличаются достаточной устойчивостью и имеют строго определенный состав, в котором соотношение иона металла и лиганда равно 1:1.

В качестве индикаторов при комплексонометрическом титровании используют органические красители-металлоиндикаторы. Индикаторы комплексонометрии, подобно комплексонам, также образуют с ионами металлов внутрикомплексные соединения, которые по условиям титрования должны быть менее устойчивыми, чем комплексы иона металла с комплексонам. Устойчивость комплексонатов и комплексов ионов-металлов с индикаторами зависит от pH раствора. Поэтому pH раствора в ходе определения поддерживается строго постоянным.

Ca^{2+} и Mg^{2+} образуют с комплексонам III соединения практически одинаковой устойчивости $K_{\text{CaI}^{2-}} = 2,69 \cdot 10^{-11}$, $K_{\text{MgI}^{2-}} = 2,04 \cdot 10^{-9}$. Образование комплексных соединений в значительной степени зависит от pH раствора, катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} могут быть оттитрованы комплексонам III только в щелочном растворе (pH 9-12). При pH 9-10 раздельное титрование катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} невозможно. Избирательное определение кальция достигается при pH = 12 за счет значительного различия в растворимости гидроксидов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($\text{PP}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 5,5 \cdot 10^{-6}$; $\text{PP}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 2 \cdot 10^{-11}$).

При pH = 12 ($[\text{OH}^-] = 10^{-2}$ моль/л) остаточная концентрация ионов Mg^{2+} будет равна:

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{\text{PP}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{2 \cdot 10^{-11}}{10^{-4}} = 2 \cdot 10^{-7};$$

т.е. Mg^{2+} практически полностью будет связан в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Кальций в этих условиях будет находиться в растворе:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{\text{PP}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{10^{-4}} = 5,5 \cdot 10^{-2}.$$

Концентрацию ионов Ca^{2+} можно определять, титруя анализируемый раствор комплексонам при pH = 12, для поддержания которого используют раствор NaOH.

Общую жесткость воды, обусловленную наличием катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , можно определить титрованием анализируемого раствора комплексонам III при pH = 9. Указанное значение pH создается введением буферного раствора, содержащего NH_4OH и NH_4Cl в равных количествах:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} + \lg \frac{C_{\text{NH}_4\text{OH}}}{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = 14 - 4,76 = 9,24.$$

Жесткость оценивается количеством миллимоль Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 л воды.

Методика работы

1. Определение общей жесткости воды. В коническую колбу помещают 100 мл анализируемой воды, вводят 5 мл аммиачного буфера (pH = 9,2),

добавляют на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т и титруют раствором комплексона III до перехода окраски в чисто синюю.

Титрование повторяют трижды. Общую жесткость находят по формуле

$$n_{\text{общ}} = \frac{C_{(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})} \cdot V_{(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})} \cdot 1000}{V_{\text{пр}}}$$

где $C_{(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})}$ – нормальная концентрация комплексона III, моль/л;

$V_{(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})}$ – объем комплексона, затраченный на титрование пробы при pH = 9, мл;

$V_{\text{пр}}$ – объем пробы, взятой на титрование, мл.

2. Определение содержания катионов Ca^{2+} .

100 мл анализируемой воды помещают в колбу для титрования, вводят в нее 2 мл 2 н. раствора NaOH, на кончике шпателя добавляют индикатор мурексид и титруют раствором комплексона III до перехода окраски в фиолетовую. Содержание кальция в ммоль/л рассчитывают по формуле

$$n_{(1/2\text{Ca}^{2+})} = \frac{C_{(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})} \cdot V_{(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})} \cdot 1000}{V_{\text{пр}}}$$

где $C_{(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})}$ – нормальная концентрация комплексона III, моль/л;

$V_{(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})}$ – объем комплексона, затраченный на титрование, мл;

$V_{\text{пр}}$ – объем анализируемой воды, мл.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №11

Анализ щелочных сточных вод потенциметрическим титрованием

Метод основан на титровании сточной воды стандартным раствором хлороводородной кислоты с использованием приборов: pH-метра или иономера. Титрование проводят, используя в качестве индикаторного электрода стеклянный электрод с водородной функцией, а в качестве вспомогательного – хлорид-серебряный электрод.

Методика работы

В стакан с точным объемом анализируемого раствора (10-25мл), помещают магнитную мешалку. Раствор разбавляют дистиллированной водой и погружают в него два электрода (индикаторный и вспомогательный). стакан ставят на электромешалку и включают ее.

Бюретку заполняют стандартным раствором хлороводородной кислоты и титруют анализируемую воду, добавляя титрант малыми порциями (0,5-0,2 мл) и записывая показания прибора после каждого прибавления.

По полученным данным строят на миллиметровке кривую титрования в координатах pH–V(HCl). По виду кривой титрования определяют качественный состав анализируемой воды. При этом возможны следующие

варианты:

- один скачок в щелочной области означает, что раствор содержит ионы OH^- .
- один скачок в кислой области означает, что раствор содержит ионы HCO_3^- .
- два скачка ($V_1 = V_2$): раствор содержит ионы CO_3^{2-} .
- два скачка ($V_1 > V_2$): раствор содержит ионы OH^- и CO_3^{2-} .
- два скачка ($V_1 < V_2$): раствор содержит ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} .

По кривой титрования определяют объемы стандартного раствора хлороводородной кислоты, затраченные на титрование в 1-й и 2-й точке эквивалентности.

Содержание компонентов в пробе рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot M_{\frac{1}{f^x}} \cdot 1000}{V_{\text{воды}}}, \text{ мг/л}$$

где $\frac{1}{f}$ – фактор эквивалентности компонента;

$M_{\frac{1}{f^x}}$ – молярная масса эквивалента компонента, г/моль;

C_{HCl} – нормальная концентрация кислоты, моль/л;

V_{HCl} – объем кислоты, затраченный на титрование компонента;

$V_{\text{воды}}$ – объем анализируемой воды, мл.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №12

Потенциометрический анализ фосфорной кислоты и смесей на ее основе (H_3PO_4 ; $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}$; $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$)

Метод основан на титровании растворов кислот стандартным раствором гидроксида натрия с использованием приборов: рН-метра или иономера. Титрование проводят, используя в качестве индикаторного электрода стеклянный электрод с водородной функцией, а в качестве вспомогательного – хлорид-серебряный электрод.

Методика работы

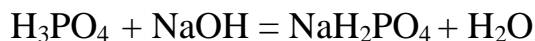
В стакан с точным объемом анализируемого раствора помещают магнитную мешалку. При необходимости анализируемый раствор разбавляют дистиллированной водой и погружают в него два электрода (стеклянный и хлорид-серебряный). Стакан ставят на электромешалку и включают ее.

Бюретку заполняют стандартным раствором гидроксида натрия и титруют анализируемую смесь, добавляя титрант малыми порциями (0,5-0,2 мл), записывая показания прибора после каждого прибавления.

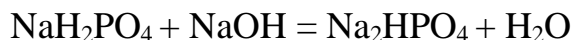
По полученным данным строят на миллиметровке кривую титрования в

координатах $\text{pH}-V_{\text{NaOH}}$. По виду кривой титрования определяют качественный состав анализируемой смеси, а по месту скачка – объем стандартного раствора NaOH , затраченный на титрование компонентов.

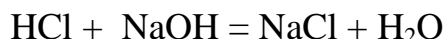
Если анализируемый раствор содержит только ортофосфорную кислоту, кривая титрования имеет два скачка и $V_1 = V_2$. В первой точке эквивалентности завершилась реакция:



Во второй точке эквивалентности прошла реакция:



При титровании смеси HCl и H_3PO_4 кривая титрования имеет два скачка, при этом $V_1 > V_2$. Разница между V_1 и V_2 характеризует объем стандартного раствора NaOH , затраченный на реакцию:



При титровании смеси H_3PO_4 и NaH_2PO_4 кривая титрования имеет два скачка, при этом $V_1 < V_2$. Разница между V_2 и V_1 характеризует объем стандартного раствора NaOH , затраченный на титрование соли NaH_2PO_4 , присутствующей в анализируемом растворе.

Содержание компонентов смеси рассчитывают по формуле:

$$m_x = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\frac{1}{f^x}}}{1000}, \text{ г}$$

где C_{NaOH} – нормальная концентрация гидроксида натрия, моль/л;
 V_{NaOH} – объем гидроксида натрия, затраченный на титрование, мл;
 $M_{\frac{1}{f^x}}$ – молярная масса эквивалента компонента, г/моль.

Учитывая объем анализируемой пробы $V_{\text{пробы}}$, рассчитывают содержание компонентов:

$$A = \frac{m_x \cdot 1000}{V_{\text{пробы}}}, \text{ г/л.}$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №13

Определение сульфид-ионов в растворе методом потенциометрического титрования с платиновым электродом

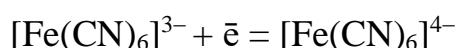
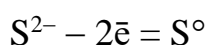
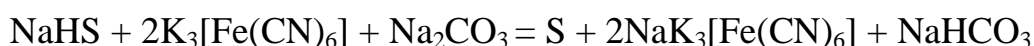
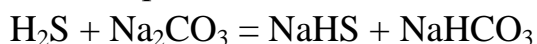
Метод основан на титровании растворов, содержащих ионы серы, стандартным раствором гексацианоферрата калия с использованием платинового электрода в качестве индикаторного и хлорид-серебряного в качестве электрода сравнения.

Методика работы

В стакан для титрования помещают точный объем анализируемого раствора, добавляют 25-35 мл раствора карбоната натрия, $C_{(1/2Na_2CO_3)} = 0,2$ моль/л, при необходимости разбавляют дистиллированной водой. В раствор погружают два электрода: платиновый и хлорид-серебряный, магнит, ставят стакан на электромешалку и включают ее.

Бюретку заполняют стандартным раствором гексацианоферрата калия, $C_{(1/1K_3[Fe(CN)_6])} = 0,0100$ моль/л, и титруют им анализируемый раствор, измеряя потенциал после каждого прибавления титранта.

При титровании протекают реакции:



Экспериментальные данные заносят в таблицу.

Таблица

№ п.п.	$V_{K_3[Fe(CN)_6]}$, мл	E , мВ	ΔV	$ \Delta E $	$\frac{ \Delta E }{\Delta V}$
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					

По полученным данным рассчитывают ΔV , $|\Delta E|$, $\frac{|\Delta E|}{\Delta V}$ и строят дифференциальную кривую титрования в координатах $\frac{|\Delta E|}{\Delta V} - V_{K_3[Fe(CN)_6]}$.

По кривой титрования определяют объем гексацианоферрата калия, пошедший на титрование сульфид-ионов.

Общую концентрацию ионов серы в анализируемом растворе рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{общее}} = \frac{C(1/1K_3[Fe(CN)_6]) \cdot V(K_3[Fe(CN)_6])}{V(\text{аликв. часть})}, \text{ моль/л}$$

где $C(1/1K_3[Fe(CN)_6])$ – нормальная концентрация раствора гексацианоферрата калия, моль/л;

$V(K_3[Fe(CN)_6])$ – объем раствора гексацианоферрата калия, затраченный на титрование, мл;

$V(\text{аликв. часть})$ – объем аликвотной части анализируемого раствора, мл.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №14

Определение натрия в водопроводной воде методом фотометрии пламени

Натрий относится к легко возбудимым элементам. Его можно определить, используя спектр эмиссии, возникающий в пламени смеси воздуха с пропан-бутановой фракцией. Обычно определение проводят по резонансной линии при 589,0 нм. Метод основан на измерении интенсивности электромагнитного излучения, испускаемого атомами натрия, возбужденными пламенем горелки.

Методика работы

1. Приготовление стандартного раствора натрия.

Навеску химически чистого хлористого натрия массой 0,0250 г растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 100мл.

$$T(\text{Na}) = 0,1 \text{ мг/мл}$$

2. Приготовление растворов для построения градуировочного графика.

В пять мерных колб вместимостью 100 мл прибавляют последовательно 2, 3, 4, 5, 6 мл стандартного раствора натрия, что соответствует 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 мг натрия. Объем каждой колбы доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

3. Приготовление анализируемого раствора.

3-4 мл водопроводной воды помещают в мерную колбу на 100мл и доводят дистиллированной водой до метки.

4. Включение прибора и проведение измерений.

Открывают вентиль воздуха и включают компрессор. Регулируют давление воздуха так, чтобы манометр показывал 0,6 – 0,8 атм. Открывают вентиль газа баллона и фотометра. Зажигают пламя и регулируют давление газа так, чтобы величина внутренних конусов пламени была 3 – 5 мм. Стрелку переключателя светофильтров ставят против определяемого элемента (в данном случае натрия). Включают тумблером фотометр. Прогревают прибор в течение 30 мин. Устанавливают под капилляр стакан с дистиллированной водой. При устойчивом положении стрелки микроамперметра устанавливают нуль по шкале прибора ручкой "Установка нуля". Распыляя эталонный раствор наибольшей концентрации, выставляют стрелку амперметра ручкой "Чувствительность" на деление 100.

Последовательно распыляют эталонные растворы в пламя горелки и измеряют возникающий при этом фототок. После каждого измерения распыляют дистиллированную воду. Одновременно с этими замерами проводят измерение фототока в колбе с анализируемым раствором, содержащим аликвотную часть водопроводной воды.

По полученным данным строят градуировочный график в координатах I , мкА – m (Na), мг. По градуировочному графику находят содержание натрия в анализируемом объеме водопроводной воды.

Рассчитывают содержание натрия в водопроводной воде в мг/л.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №15

Определение висмута в сточной воде фотометрическим методом

Метод основан на измерении оптической плотности раствора, содержащего окрашенное комплексное соединение висмута с ксиленоловым оранжевым.

Методика работы**1. Получение данных для построения градуировочного графика.**

В пять мерных колб объемом 50 мл последовательно прибавляют 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мл стандартного раствора висмута ($T(\text{Bi}) = 100$ мкг/мл), что соответствует 0; 50, 100, 150, 200 мкг висмута. В каждую колбу добавляют по 5мл 1н. раствора азотной кислоты для создания $\text{pH}=1$, по 1мл раствора ксиленолового оранжевого (водный раствор 1г/л), объем колб доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

2. Анализ сточной воды.

В мерную колбу емкостью 50 мл помещают аликвотную часть анализируемого раствора (5-10мл), прибавляют к нему по 5мл азотной кислоты, по 1мл ксиленолового оранжевого, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

3. Измерение оптической плотности растворов.

Измерение оптической плотности проводят на фотоэлектрокалориметре КФК-2МП, используя лампу накаливания. Раствор с максимальным количеством висмута наливают в кювету на 2см, в другую такую же кювету наливают раствор, не содержащий висмута (он служит раствором сравнения).

Для выбора нужного светофильтра измеряют оптическую плотность данного раствора последовательно при $\lambda=400$ нм; 440 нм; 490 нм; 540 нм; 670 нм; 750 нм. Длину волны с максимальным значением оптической плотности (это максимум спектра поглощения комплексного соединения висмута с ксиленоловым оранжевым). используют в дальнейшем анализе.

Установив данную длину волны на приборе, выбирают оптимальный размер кюветы, измеряя оптическую плотность раствора с максимальным количеством висмута в кюветах с $l = 1\text{см}; 2\text{ см}; 3\text{ см}$. Кювету выбирают таким образом, чтобы оптическая плотность всех растворов была в интервале 0,1 – 1,0.

Выбрав оптимальную кювету, измеряют оптическую плотность всех приготовленных растворов.

Полученные данные заносят в таблицу, строят градуировочный график в координатах $A - m(\text{Bi})$.

С помощью градуировочного графика определяют содержание висмута

в анализируемом объеме воды, а затем пересчитывают его в мг/л.

Таблица

№ п.п.	$V_{\text{станд.р-ра } B_i}$, мл	$m (B_i)$, мкг	Объем колбы, мл	C_{B_i} , моль/л	A	ε
1	0,5	50	50			
2	1,0	100	50			
3	1,5	150	50			
4	2,0	200	50			

4. Расчет чувствительности метода.

Показателем чувствительности метода является значение молярного коэффициента поглощения. Для его расчета используют формулу закона Бугера-Ламберта-Бэра

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

$$\varepsilon = \frac{A}{l \cdot C}$$

где A – оптическая плотность; l – толщина кюветы, см; C – концентрация, моль/л.

Проводят статистическую обработку полученных данных.

Таблица

Статистическая обработка результатов, полученных при определении молярного коэффициента поглощения ε

№	ε	$\bar{\varepsilon}$	$\varepsilon_i - \bar{\varepsilon}$	$(\varepsilon_i - \bar{\varepsilon})^2$	S_n	$\bar{\varepsilon} \pm \Delta\varepsilon$
1.						
2.						
3.						
4.						

S_n – стандартное отклонение воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum(\varepsilon_i - \bar{\varepsilon})^2}{n - 1}}$$

где $\bar{\varepsilon}$ – среднее арифметическое значение молярного коэффициента поглощения;

ε_i – результат единичного измерения молярного коэффициента поглощения;
 n – число параллельных измерений.

Доверительный интервал среднего результата $\bar{\varepsilon}$ рассчитывают по формуле

$$\bar{\varepsilon} \pm \Delta\varepsilon = \bar{\varepsilon} \pm t_{\alpha, n} \frac{S_n}{\sqrt{n}}$$

где $t_{\alpha, n}$ – коэффициент Стьюдента, зависящий от числа измерений n и степени вероятности α .

На практике α принимают равным 0,95; $t_{\alpha, n}$ находят из таблицы. Для этой вероятности при $n = 4$, $t_{\alpha, n} = 3,18$; $n = 5$, $t_{\alpha, n} = 2,78$; $n = 6$, $t_{\alpha, n} = 2,57$.

Использованная литература

1. Основы аналитической химии. В 2-х т. Т.1. : учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования/ [Т.А. Большова и др] ; под ред. Ю.А. Золотова.- 5 – е изд, стер.- М., Издательский центр «Академия», 2012.- 384 с.

<http://ed.donntu.org/books/19/cd9203.pdf>

2. Основы аналитической химии. В 2-х т. Т.2. : учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования/ [Н.В. Алов и др] ; под ред. Ю.А. Золотова.- 5 – е изд, стер.- М., Издательский центр «Академия», 2012.- 416 с.

<http://ed.donntu.org/books/19/cd9202.pdf>

3. Ткаченко, С.В. Аналитическая химия. Химические методы анализа учебное пособие/ С.В. Ткаченко, С.А. Соколова; ФГБОУ ВПО "Воронеж. гос. аграрн. ун-т им. императора Петра I". - 11 Мб. - Воронеж: ФГОУ ВПО ВГАУ, 2015.4 - 199 с. <http://ed.donntu.org/books/19/cd9354.pdf>

4. Аналитическая химия.: учеб. для студ. учреждений сред. проф. образования/ [М.Ю. Глубоков и др] ; под ред. А.А. Ищенко.- 12 –е изд, стер.- М., Издательский центр «Академия», 2017.- 464 с.

<http://ed.donntu.org/books/19/cd9354.pdf>

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
к лабораторным занятиям
по дисциплине базовой части математического и
естественнонаучного цикла «Аналитическая химия и
физико-химические методы анализа»**

для обучающихся по специальностям 18.05.01 «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий», 21.05.04 «Горное дело»,
по направлению 18.03.01 «Химическая технология», профиль подготовки «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» всех форм обучения

Составители: Зубцова Татьяна Ивановна, к.х.н., доцент
Волкова Елена Ивановна, к.х.н., доцент