

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
Институт химии
Кафедра аналитической химии

**ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ**

Учебное пособие

Санкт-Петербург
Издательско-полиграфическая ассоциация
высших учебных заведений
2023

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
Институт химии
Кафедра аналитической химии

**ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ**

Учебное пособие

Санкт-Петербург
Издательско-полиграфическая ассоциация
высших учебных заведений
2023

УДК 543.054
ББК 24.4
Б90

Рецензенты:

д-р хим. наук, проф. *С. Ю. Доронин* (СГУ имени Н. Г. Чернышевского)
канд. хим. наук, доц. *Е. А. Бессонова* (СПбГУ)

Булатов А. В. Введение в химический анализ реальных объектов: Учебное пособие / А. В. Булатов, А. Е. Зеймаль, И. Д. Кучумова, А. С. Почивалов, С. С. Савинов, И. И. Тимофеева, А. Ю. Шишов, Н. М. Якимова. – СПб.:Издательско-полиграфическая ассоциация высших учебных заведений, 2023. –48 с.

В учебном пособии кратко изложены представления о методах пробоотбора и пробоподготовки и их роли в общей схеме химического анализа. В пособии отмечены особенности различных способов разложения проб, характеристики наиболее распространенных растворителей и различных материалов, из которых изготавливается химическая посуда для разложения, обсуждаются методы разделения и концентрирования.

Лабораторные работы включают количественный химический анализ различных объектов (водные среды, пищевые продукты, лекарственные препараты, краски, стали и бокситы). Химический анализ проб сложного состава включает пробоподготовку (минерализацию, кислотное разложение, щелочное сплавление, осаждение и жидкостную экстракцию).

Учебное пособие предназначено для студентов Института химии СПбГУ (направление – 04.03.01 «Химия», уровень подготовки – бакалавриат).

Рекомендовано учебно-методической комиссией Института химии СПбГУ.

Одобрено на заседании кафедры аналитической химии в качестве учебного пособия.

Электронное издание:
<https://analyt.chem.spbu.ru/download/>



© Коллектив авторов, 2023
© Издательско-полиграфическая ассоциация высших учебных заведений, 2023

ISBN 978-5-91155-222-0

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ОБЩАЯ СХЕМА ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. ПРОБООТБОР	04
2. ПРОБОПОДГОТОВКА	10
3. АНАЛИЗ РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ	22
Работа № 1. Определение общего азота в крупах методом Кьельдаля	22
Работа № 2. Комплексонометрическое определение железа в бокситах	26
Работа № 3. Комплексонометрическое определение цинка в цинковых мазах и пастах	29
Работа № 4. Комплексонометрическое определение цинка в акварельных красках и гуашах	32
Работа № 5. Комплексонометрическое определение никеля в стали	33
Работа № 6. Перманганатометрическое определение железа в стали	36
Работа № 7. Перманганатометрическое определение кальция в биологически активных добавках и лекарственных препаратах	38
Работа № 8. Перманганатометрическое определение пероксида водорода в гидроперите	41
Работа № 9. Определение аскорбиновой кислоты в лекарственных препаратах методом иодометрии	42
Работа № 10. Определение растворенного кислорода в воде методом Винклера	45
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	48

1. ОБЩАЯ СХЕМА ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. ПРОБООТБОР

Как правило, общая схема химического анализа включает четыре основных этапа:

- отбор пробы анализируемого объекта;
- пробоподготовку;
- химический анализ подготовленной пробы;
- обработку результатов и подготовку протокола.

Получение надежного и достоверного результата химического анализа во многом обеспечивается правильным выбором методов пробоотбора и пробоподготовки, а также тщательным выполнением этих процедур. Данные стадии являются ключевыми этапами в обеспечении точности результатов анализа.

Пробоотбор представляет собой операцию, в ходе которой происходит отбор достаточного количества представительной части объекта анализа, т.е. максимально соответствующей по составу объекту анализа в целом. При пробоотборе необходимо учитывать агрегатное состояние объекта анализа, его однородность и химические свойства аналита, чтобы обеспечить представительность пробы, исключить трансформацию и потерю аналита. При этом состав отобранной пробы на момент выполнения анализа зависит от уровня гомогенности материала пробы, стабильности входящих в неё компонентов, условий транспортировки и хранения, времени ее доставки в лабораторию и обработки. Следует тщательно выбирать материал контейнера для отбора пробы в зависимости от химической природы аналита, чтобы избежать его сорбции на стенках или деградации, а также попадания посторонних веществ из материала контейнера или внешней среды.

Как правило, во время пробоотбора из разных частей объекта анализа отбираются **точечные (простые, разовые, единичные) пробы**, которые затем смешивают для получения **объединенной (генеральной, смешанной, общей) пробы**. После этого часть объединенной пробы отбирают и получают

среднюю пробу, которой должно быть достаточно для предварительных исследований, проведения анализа (**лабораторная проба**) и повторных или арбитражных испытаний (**контрольная или арбитражная проба**, хранящаяся в течение заданного срока). В случае твердофазных объектов средняя проба является результатом измельчения и сокращения объединенной пробы до требуемого размера частиц и массы. Для измельчения проб малой массы обычно применяют ступки с пестиком или лабораторные мельницы. Количество точечных проб, место и время отбора каждой из них и соотношение, в котором их смешивают, зависят от объекта анализа и определяются требованиями нормативных документов (указываются в методиках измерений). В некоторых случаях, когда, например, определяют аналиты в неустойчивых формах, точечные пробы не объединяют, а анализируют по отдельности.

При отборе проб газов (атмосферный воздух, выдыхаемый воздух, воздух рабочей зоны, природный газ) следует учитывать, что целевые вещества могут находиться в объекте анализа как в газообразном состоянии, так и в составе твердых или жидких аэрозолей. Контейнеры для пробы изготавливают из полимерных материалов (например, для отбора кислых газов), стекла или нержавеющей стали (к примеру, для отбора паров органических растворителей). Существует два вида пробоотбора газов – **активный** и **пассивный**. При активном пробоотборе пробу отбирают в подходящий контейнер или мешок из полимерной пленки либо прокачивают ее через жидкую поглотительную среду в барботере (аспираторе) или слой сорбента в трубке для концентрирования аналита (рис. 1а). В случае необходимости анализа аэрозольных частиц образец пропускают через пористые мембраны, которые задерживают их в своих порах. Применяют также импакторы – устройства с серией перегородок, на каждой из которой частицы оседают в зависимости от их размера. При пассивном пробоотборе в анализируемую среду на срок от нескольких часов до нескольких недель помещают пробоотборник, содержащий жидкую или твердую

поглотительную среду, при этом аналиты постепенно диффундируют в раствор или к поверхности сорбента. Поглотительная среда может быть защищена от внешних воздействий и загрязнения мембраной, проницаемой для аналитов. Пробоотборник может находиться в определенных зонах предприятия или на форме его сотрудников в виде бейджа (рис. 1б). Такой способ позволяет оценивать, к примеру, среднесменные концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

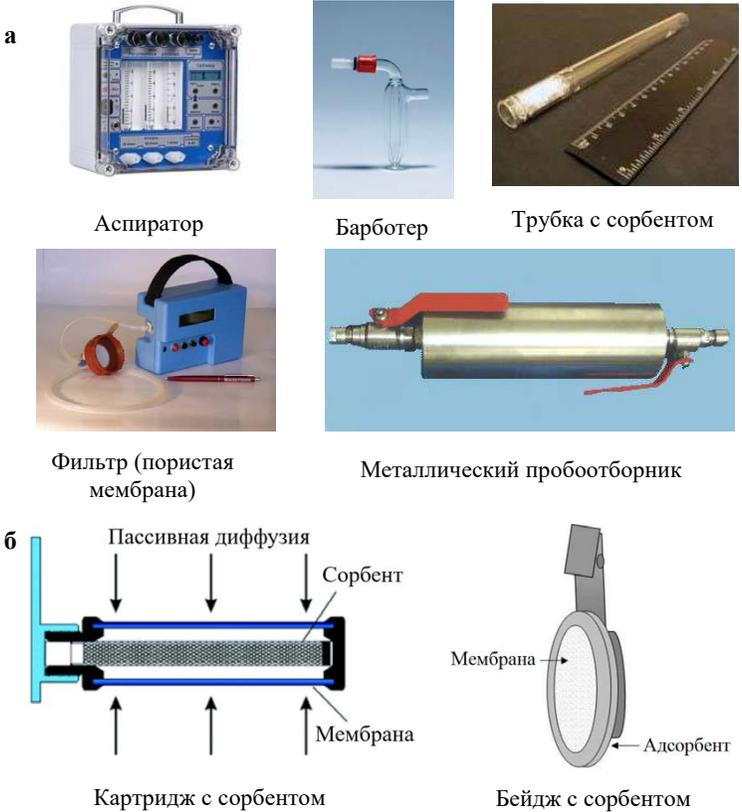


Рис. 1. Внешний вид и внутреннее устройство систем активного (а) и пассивного пробоотбора (б).

Жидкие объекты анализа представляют собой водные (природные и сточные воды, технологические растворы, биологические жидкости, пищевые продукты) и органические (нефть и продукты ее переработки) среды, которые могут содержать взвешенные частицы, эмульсии. Жидкие пробы отбирают в полимерные, стальные, стеклянные или фарфоровые сосуды с притертыми или завинчивающимися пробками. Так, при определении кремния и щелочных металлов в воде используют полимерные сосуды, а при определении органических загрязнителей – стеклянные или стальные. Последние применяют также для отбора проб нефти и нефтепродуктов. Если присутствие воздуха может приводить к изменению состава пробы из-за окисления, осаждения компонентов или их диффузии в газовую фазу, то сосуд заполняют пробой до полного вытеснения воздуха из него. Из открытых водоемов точечные пробы отбирают в разных местах, на различной глубине и в определенные промежутки времени с помощью батометра – цилиндрического сосуда, снабженного дистанционно управляемыми механически закрывающимися сверху и снизу крышками (рис. 2). Смешанную пробу получают, сливая точечные, взятые в одном и том же месте через определенные промежутки времени или отобранные одновременно на разных глубинах или в различных местах объекта. В случае стоячих водоемов неоднородных по своему составу или при определении показателей, которые могут измениться при смешении проб (к примеру, содержание газов), проводят анализ точечных проб в отдельности, усредняя результаты измерений при необходимости. Если отсутствует возможность анализа водных проб в данный момент времени, прибегают к их консервации путем охлаждения, замораживания, подкисления, подщелачивания, добавления органических растворителей (четырёххлористый углерод), биоцидов (формальдегид) или других реагентов. Отбор проб нефти осуществляют из различных резервуаров и наливных судов с получением объединенной пробы путем смешения точечных проб, отобранных на двух-трех уровнях в определенном соотношении. Существуют и

автоматизированные системы отбора и анализа проб в режиме on-line, устанавливаемые на судах, перемещающихся по водоему, или на технологических линиях предприятий.

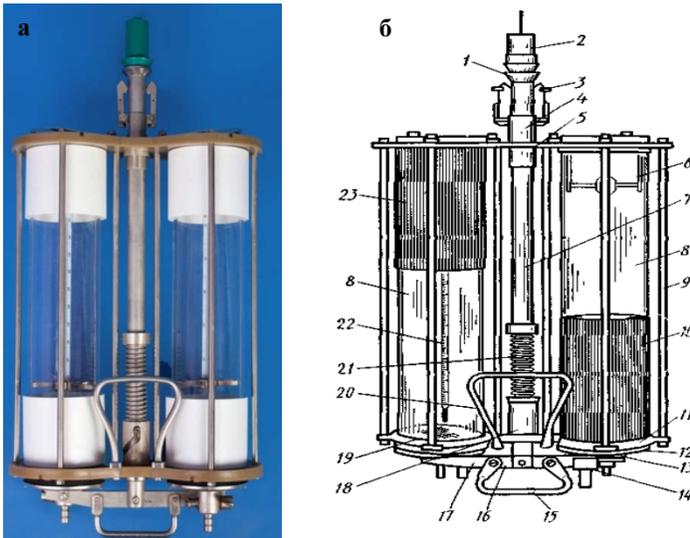


Рис. 2. Внешний вид (а) и устройство (б) батометра Молчанова: 1 – втулки; 2 – головка; 3 – собачки; 4, 18 – втулки; 5, 11 – верхнее и нижнее основания; 6 – кронштейн; 7 – ось; 8 – цилиндр; 9 – стяжки; 10, 23 – непрозрачные кольца; 12 – резиновые прокладки; 13 – металлические диски (крышки); 14 – кран; 15, 20 – ручки; 16 – планка; 17 – коромысло; 19 – резиновое кольцо; 21 – пружина; 22 – термометр.

К твердофазным объектам анализа относятся минералы, промышленные изделия (металлы, сплавы, удобрения, керамика), почвы, донные отложения, пищевые продукты, биологические ткани. Пробоотбор каждого из этих объектов имеет свою специфику. Например, отбор почвы при определении среднего содержания аналитов проводят **методом конверта** из определенного слоя с помощью ножа, шпателя или почвенного бура, при этом четыре точки отбора находятся в углах пробной площадки, а одна – в центре. Объединенную пробу составляют из точечных проб почвы, отобранных из пяти точек отбора (рис. 3). После перемешивания ее

рассыпают по бумаге, разминают крупные комки. Если проба является влажной, ее накрывают сверху бумагой и оставляют на несколько дней до воздушно-сухого состояния для прекращения микробиологических процессов. Затем почву растирают в ступке пестиком, просеивают через сито и сокращают **методом квартования** (рис. 4). Для этого высушенный и измельченный почвенный материал после тщательного перемешивания насыпают на бумагу в кучу в форме конуса, расплющивают в диск и делят его на четыре равные части: два противоположных сектора отбрасывают, а два оставшихся объединяют, перемешивают. Данные операции повторяют до требуемой массы средней пробы.

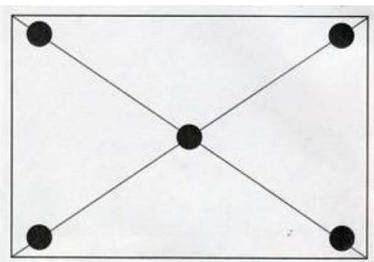


Рис. 3. Схема отбора проб почвы методом конверта.

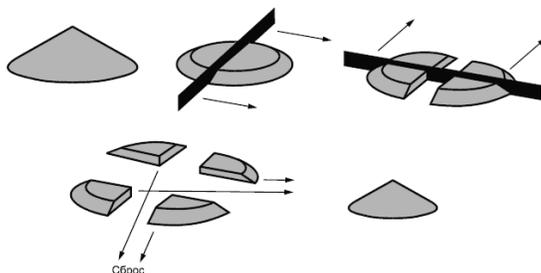


Рис. 4. Схема сокращения пробы методом квартования.

2. ПРОБОПОДГОТОВКА

Пробоподготовка предполагает перевод пробы в подходящую для анализа форму. Как правило, стадия пробоподготовки является самой длительной и трудоемкой в общей схеме химического анализа. Основными ее задачами являются перевод пробы и аналита в удобную для анализа форму, устранение мешающего влияния матричных компонентов и, если требуется, концентрирование.

Выбор метода пробоподготовки зависит от химических свойств аналита и матрицы пробы, а также от используемого метода конечного определения аналита. Кроме того, должна обеспечиваться полнота извлечения аналита из матрицы пробы без его потери и загрязнения раствора примесными компонентами, совместимость полученного раствора с аналитическим оборудованием, экспрессность, низкий расход реагентов и экологическая безопасность.

При определении общего содержания аналита обычно переводят все его формы в одну, а при проведении вещественного или фазового анализа следует сохранить при пробоподготовке все присутствующие в анализируемом объекте формы аналита до начала анализа.

Перед проведением элементного анализа жидких или твердофазных проб чаще всего требуется вскрытие пробы (переведение ее в раствор), так как определяемые элементы могут находиться в пробе в виде различных соединений в гетерогенной системе, а агрегатное состояние пробы или ее матрица могут препятствовать определению аналита. Для получения раствора пробы широко используют способы разложения, а также другие варианты пробоподготовки. Все способы разложения пробы можно поделить на две большие группы: сухие (под действием высоких температур в отсутствие жидких реагентов) и мокрые (под действием растворителей). Мокрое разложение дополнительно классифицируют на «классическое» под действием кислот, микроволновое под действием кислот, растворение с помощью других растворителей (например, с окислительными или

комплексообразующими свойствами). В сухом разложении выделяют пиролиз, озоление, сплавление, спекание. Сухое разложение обычно используют для веществ, нерастворимых в кислотах. Следует иметь в виду, что при определении одного аналита в различных объектах способы разложения также могут быть разными.

Способы сухого разложения обычно более длительны, для них выше вероятность потери аналитов. Поэтому они менее предпочтительны и используются, когда мокрое разложение не дает удовлетворительных результатов. Так, в случае анализа силикатов схема разложения во многом зависит от соотношения оксидов металлов/SiO₂. Если преобладают оксиды металлов, то используют растворение в кислотах. Если преобладает SiO₂, применяют сплавление.

Вне зависимости от используемого способа пробоподготовки следует обращать особое внимание на ряд факторов. Все используемые реагенты должны иметь высокую чистоту, однако даже в этом случае возможно присутствие примесей, особенно если речь идет об определении микрокомпонентов. Посуда, непосредственно используемая при пробоподготовке, должна быть изготовлена из термо- и химически стойкого материала, что минимизирует, но не исключает полностью загрязнение пробы компонентами этого материала. Оценить и учесть данные искажения результата анализа помогает проведение контрольного (холостого) опыта, особенно при определении малых концентраций. Контрольный опыт заключается в повторении всего анализа за исключением ввода анализируемой пробы. Он обязательно подразумевает добавление всех реагентов в аналогичных количествах, работу в посуде из такого же материала, идентичные условия пробоподготовки. Аналитический сигнал (или результат анализа) контрольного опыта вычитается из сигнала пробы. Однако при сигнале контрольного опыта, сопоставимом с сигналом от пробы, есть риск потери смысла результатов анализа, т.к. невозможно достоверно судить о найденном содержании аналита в образце.

Мокрые способы разложения включают добавление к анализируемой пробе (пищевая продукция, почвы, удобрения, медико-биологические объекты, минеральное сырье, металлы, сплавы) раствора индивидуальной минеральной (HCl, HF, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, H₃PO₄) или органической (уксусная, щавелевая, винная, лимонная) кислоты, смеси кислот либо смеси кислоты и окислителя (H₂O₂, Br₂). Реже применяются растворы солей ((NH₄)₂CO₃, PbCl₂) и оснований (NaOH, NH₃). Для ускорения разложения в некоторых случаях возможно введение в систему катализаторов (например, окисление органических веществ H₂SO₄ ускоряется в присутствии CuSO₄, HgSO₄, H₂SeO₃).

Последующее нагревание приводит к протеканию химических реакций между реагентами и компонентами пробы с разрушением матрицы пробы и образованием растворимых соединений, в результате чего аналит и матричные компоненты переходят в раствор. При этом необходимо избегать потерь летучих аналитов, а также аналитов в форме летучих или малорастворимых соединений, подбирая подходящие условия разложения. Для сокращения времени пробоподготовки, ее автоматизации, минимизации потерь летучих веществ и снижения расхода реагентов прибегают к **автоклавной и микроволновой минерализации**. Оба способа предполагают применение автоклавов (обычно тефлоновых) – герметично замкнутых химических реакторов, в которых реакции разложения протекают при повышенных давлениях и температурах. Различие состоит в источнике тепловой энергии: в первом случае используется электронагреватель, а во втором – рассеяние энергии микроволнового излучения, поглощенного молекулами с отличным от нуля дипольным моментом (в основном – воды как растворителя). Кроме того, под действием микроволнового излучения происходит дополнительная интенсификация химических взаимодействий, протекающих в растворах (гидролиз, комплексообразование, окислительно-восстановительные реакции). В современных аналитических лабораториях минерализацию выполняют преимущественно с помощью микроволновых

систем пробоподготовки (рис. 5), которые обеспечивают возможность разложения десятка проб одновременно.

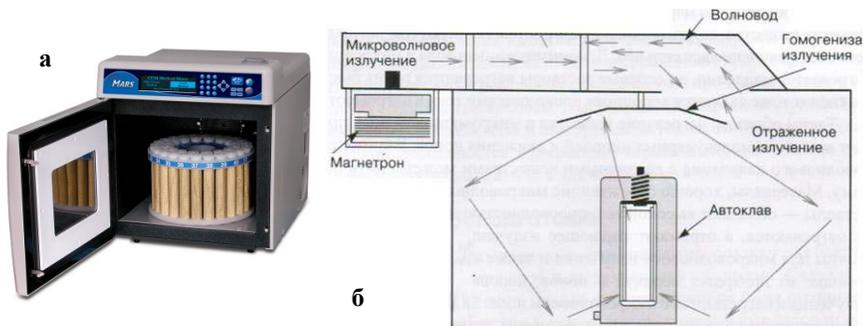


Рис. 5. Внешний вид (а) и принцип работы (б) микроволновой системы пробоподготовки.

Сухое разложение (сплавление и спекание) состоит в термическом разложении пробы (чаще всего почва или минеральное сырье) в присутствии вещества (плавня), реагирующего с разлагаемым соединением. Твердый тонкоизмельченный образец и плавень помещают в тигель из стеклоглерида, фарфора или металла (Pt, Ni, Ag, Zr) и нагревают на горелке или в муфельной печи до 300-1200 °С. Материал тигля выбирают так, чтобы он был устойчив к воздействию плавня, не загрязнял пробу и не взаимодействовал с анализатами. Жидкие пробы предварительно выпаривают досуха. Нагревание пробы в ходе разложения может быть ступенчатым. При сплавлении добавляют существенный избыток плавня по отношению к навеске пробы и смесь расплавляется до образования плава, в то время как при спекании количество плавня гораздо меньше, плавления не происходит и реакции протекают в твердой фазе. Полученный плав или спек после охлаждения тигля выщелачивают – растворяют в подходящей водной среде, а образовавшийся раствор анализируют. По способу проведения выщелачивание может быть одно- и двухстадийным, т.е. с последовательным внесением различных растворителей. Двухстадийное растворение применяют

при анализе нерудных ископаемых, когда в плаве присутствует значительная доля водорастворимых компонентов. В такой ситуации сначала проводят первичную обработку плава горячей водой с последующим растворением остатка в кислоте. В одностадийной схеме плав сразу растворяют в кислоте. Обычно используют минеральные кислоты, не образующие труднорастворимых солей с входящими в пробу компонентами, чаще всего применяют HCl.

При выборе плавня руководствуются правилом, что вещества, имеющие кислотные свойства, следует сплавлять с основными (щелочными) плавнями (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaOH, Na_2O_2 и их смеси), а имеющие основные свойства – с кислыми плавнями ($KHSO_4$, $K_2S_2O_7$); для разложения веществ, являющихся окислителями, обработку ведут в восстановительных условиях, а для веществ, являющихся восстановителями – в окислительных условиях. Во время сухого разложения за счет более высоких температур гетерогенные процессы протекают гораздо эффективнее, чем во время мокрого, поэтому его применяют для более стойких к разложению образцов. Недостатками метода являются более высокие возможные потери аналита по сравнению с мокрой минерализацией и значительный солевого фон.

Возможно также термическое разложение пробы за счет нагревания в инертной среде (пиролиз) либо в токе кислорода или воздуха. В первом случае деструкция компонентов пробы происходит в отсутствие привнесенных извне веществ, реагирующих с ними (например, превращение мазута в пористый углеродный материал – кокс). Во втором случае присутствие кислорода приводит к образованию оксидов присутствующих в пробе элементов (к примеру, сжигание мазута в кварцевой трубке с образованием оксида серы, поглощаемого в раствор пероксида водорода для количественного определения серы в мазуте, сжигание твердых проб с органической основой, в частности, пищевых продуктов, с получением минеральной золы и ее последующем растворении в кислотах).

Для молекулярного и вещественного анализа, снижения матричных эффектов и пределов обнаружения широкое применение находят методы разделения и концентрирования, основанные на различиях в межфазном распределении разделяемых веществ в молекулярной или ионной форме: экстрагирование (извлечение), жидкостно-жидкостная экстракция и сорбция (твердофазная экстракция). В данных процессах не происходит разрушения химической структуры веществ в отличие от способов разложения пробы, рассмотренных ранее, поэтому они особенно востребованы при решении задач молекулярного и вещественного анализа.

Экстрагирование предполагает массоперенос веществ из твердофазной пробы в жидкую фазу (экстрагент) при перемешивании. Экстрагент выбирают таким образом, чтобы он способствовал выделению аналита из матрицы пробы (например, используют щелочной водный раствор для выделения аналитов, имеющих кислотные свойства). Для смещения равновесия экстракционного процесса смесь пробы и экстрагента нагревают и/или проводят извлечение в ультразвуковом поле, которое формирует сильные турбулентные течения в жидкости, способствующие выделению веществ. В качестве экстрагентов могут быть использованы как вода и водные растворы, для извлечения водорастворимых соединений, так и органические растворители и их смеси. Также используются водно-органические смеси. По способу экстрагирования возможна однократная или многократная экстракция для достижения наилучших показаний извлечения. Для извлечения трудноизвлекаемых аналитов возможен вариант экстрагирования в аппарате Сокслета (рис. 6).

а

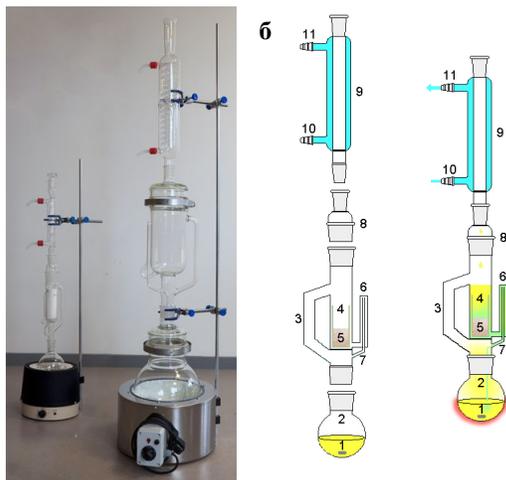


Рис. 6. Внешний вид (а) и устройство (б) аппарата Сокслета: 1 – якорь магнитной мешалки; 2 – круглодонная колба; 3 – боковой отвод; 4 – патрон из пористого материала; 5 – проба; 6 – сифон; 7 – слив сифона; 8 – шлифовый переходник; 9 – обратный холодильник; 10, 11 – патрубки для холодной воды.

Экстрактор Сокслета устанавливается на круглодонную колбу, в которой находится экстрагирующий растворитель, и снабжается обратным холодильником. В центре аппарата находится резервуар, в который помещается держатель для пробы, из которой будет производиться экстрагирование. Растворитель нагревают до температуры кипения, он испаряется и, проходя по боковому отводу, попадает на обратный холодильник, где конденсируется и стекает в держатель пробы. Пока держатель заполняется растворителем, происходит извлечение аналитов. Как только уровень жидкости в держателе достигает верхнего уровня раствор вещества сливается в исходную колбу и цикл повторяется снова. Таким образом, прибор позволяет производить многократное экстрагирование за счёт повторного использования относительно небольшого объёма растворителя, при этом экстрагируемое вещество накапливается в основной

колбе. Эффективность экстрагирования дополнительно увеличивается за счёт того, что проба находится непосредственно над колбой и нагревается парами кипящего растворителя. Данный способ применяется для извлечения различных аналитов преимущественно органических из твердофазных проб, например витаминов, флавоноидов, красителей, биологически активных веществ.

Жидкостно-жидкостная экстракция основана на различии в распределении веществ между двумя жидкими фазами, как правило, водной и органической. В классическом ее варианте в делительной воронке встряхивают водную пробу и не смешивающийся с ней органический растворитель, добавленные в определенном соотношении. В результате установления межфазного равновесия аналит распределяется между двумя фазами, оказываясь преимущественно в органической фазе за счет более высокой энергии сольватации нежели гидратации. Концентрирование достигается, когда объем пробы превышает объем растворителя. К экстрагентам предъявляется ряд требований: жидкое агрегатное состояние; низкие вязкость, летучесть и токсичность; минимальная растворимость в водной фазе; плотность, значительно отличающаяся от таковой для водной фазы; совместимость с аналитическим оборудованием. В качестве экстрагентов могут применяться углеводороды (гексан, толуол), в том числе хлорированные (четырёххлористый углерод, хлороформ, дихлорметан), спирты (пентанол, циклогексанол), карбоновые кислоты (гексановая кислота), простые и сложные эфиры (диэтиловый эфир, этилацетат) или кетоны (метилизобутилкетон). Экстрагент может включать как одно вещество, так и использоваться в смеси. Введение добавки служит для улучшения физических (вязкость, плотность) и экстракционных свойств экстрагентов. В качестве разбавителей используют, как правило, жидкости (керосин, бензол, хлороформ и др.) либо их смеси, которые в анализируемой фазе практически нерастворимы и инертны по отношению к извлекаемым компонентам раствора.

Иногда к разбавителям добавляют модификаторы, повышающие растворимость экстрагируемых компонентов в извлекающей фазе или облегчающие расслаивание фаз (спирты, кетоны, трибутилфосфат и т. д.).

Для повышения эффективности экстракции варьируют рН водной фазы (например, создают кислую среду для перехода органических кислот из ионной форму в молекулярную), обеспечивают высаливающий или высахаривающий эффект (снижение растворимости аналитов в воде за счет введения электролитов и уменьшения количества свободных молекул воды вследствие гидратации ионов молей или молекул сахаров) или проводят дериватизацию (получения производного аналита, которое экстрагируется в органическую фазу лучше, чем аналит). Помимо химических процессов для повышения эффективности экстракционного процесса возможно применение нагревания, использование ультразвукового или микроволнового облучения экстракционных смесей.

Сорбция представляет собой процесс перехода растворенных веществ (сорбатов) из жидкой фазы в твердую фазу (сорбент). Сорбент диспергируют в жидкой фазе либо наносят его на носитель и помещают в пробу. Кроме того, сорбент могут помещать в колонку или картридж и пропускать пробу (газ или жидкость) через слой сорбента. Реализуется три механизма: молекулярная адсорбция, ионный обмен и донорно-акцепторное взаимодействие аналитов с функциональными группами сорбентов с образованием комплексных соединений. Молекулярная адсорбция обусловлена действием Ван-дер-ваальсовых сил между молекулами сорбата и атомами на поверхности сорбента или возникновением водородных связей. Сорбентами в данном случае выступают активные угли, силикагели, полимерные адсорбенты или магнитные наночастицы. В ходе ионного обмена происходит обратимый обмен ионами между раствором и ионитом (чаще всего гидрофобным полимером с привитыми ионогенными группами), поэтому необходимо создавать условия для перехода аналита в ионную форму. Сорбция, основанная на донорно-акцепторном взаимодействии,

протекает при извлечении ионов d-элементов из водных растворов с помощью сорбентов, имеющих хелатообразующие функциональные группы. Независимо от механизма сорбции после выделения аналита из пробы сорбент отделяют и десорбируют аналит с его поверхности подходящей жидкой фазой (элюентом), или термодесорбируют при повышенной температуре в случае определения летучих соединений.

В методе **твердофазной экстракции** отделение сорбента не требуется. Твердофазная экстракция предполагает выделение аналитов на синтетических сорбентах, размещенных в одноразовых картриджах (рис. 7). Твердофазная экстракция включает четыре основных этапа: кондиционирование (промыть картридж растворителем); сорбция при пропускании пробы через картридж; промывка растворителем для удаления компонентов матрицы пробы; элюирование при пропускании через картридж растворителя или буферного раствора с определенным значением pH. Полученный раствор аналита в элюенте (элюат) отбирают для последующего анализа. Для достижения низких пределов обнаружения возможно пропускание нескольких однотипных проб через один картридж.

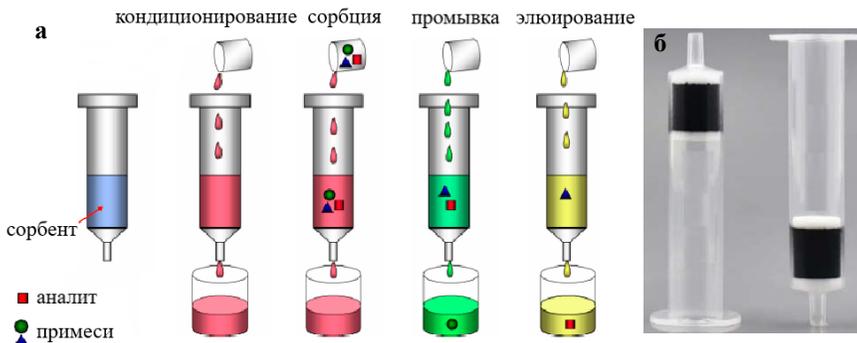


Рис. 7. Схема проведения твердофазной экстракции (а) и внешний вид картриджа с сорбентом (б).

Твердофазная экстракция применяется для подготовки и концентрирования проб различной природы перед их анализом

спектральными, электрохимическими, хроматографическими и другими методами. Картридж для сорбции обычно состоит из инертной полиэтиленовой или полипропиленовой оболочки, внутри которой помещается сорбент, плотно и равномерно упакованный между двумя пористыми фильтрами. В зависимости от свойств определяемых компонентов, их количества и концентрации, а также свойств раствора матрицы, может быть выбран один или несколько последовательно соединенных патронов с одинаковыми или различными сорбентами.

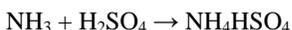
Для твердофазной экстракции характерны более широкие возможности варьирования природы и силы взаимодействий образца с сорбентом и элюентом, чем для жидкостной экстракции, вследствие чего осуществляется более селективное и количественное выделение или более тонкая очистка интересующих компонентов. За счет специфических взаимодействий можно селективно концентрировать и извлекать каждое из определяемых соединений или отделять их от мешающих компонентов. Такие подходы используют для извлечения и концентрирования следовых количеств как неорганических (металлы, катионы), так и органических (фенол и его производные, полифенольные, полиароматические вещества, лекарственные вещества, пестициды) веществ из жидких средств. Также возможны комбинации экстракции и сорбции для достижения максимальной селективности и чувствительности анализа.

3. АНАЛИЗ РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

Работа № 1. Определение общего азота в крупах методом Кьельдаля

Метод Кьельдаля – метод количественного определения общего азота, основанный на «мокрой» минерализации органических веществ в присутствии серной кислоты, с последующей отгонкой аммиака и его титриметрическим определением.

При нагревании с избытком концентрированной серной кислоты органических соединений, содержащих аминную, амидную, иминную или нитрильную группы (в которых азот связан только с углеродом и водородом), образуется количественно гидросульфат аммония. Так, при минерализации мочевины (содержит амидную группу) протекают следующие реакции:



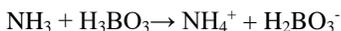
Азот в окисленной форме, например, в соединениях, содержащих нитрозо-, нитро-, азогруппы ($-\text{NO}$, NO_2 , $-\text{N}=\text{N}-$) не переходит количественно в гидросульфат аммония, образуя свободный азот и его летучие оксиды, что приводит к получению заниженных результатов.

Стадия минерализации органического соединения является наиболее длительной в методе Кьельдаля. Для ускорения разложения к пробе добавляют катализаторы: сульфат меди, оксид ртути, селен или ртуть. На полноту минерализации существенно влияет температура разложения. Для повышения температуры кипения серной кислоты и, следовательно, температуры минерализации добавляют сульфат калия.

После завершения минерализации к раствору гидросульфата аммония добавляют гидроксид натрия для создания щелочной среды ($\text{pH} > 10$), необходимой для образования аммиака:



Образующийся аммиак отгоняют с водяным паром в раствор борной кислоты:



Образующийся борат-ион является основанием и его оттитровывают стандартным раствором соляной кислоты:



Приготовление 0,1 моль/л раствора соляной кислоты

Для приготовления 0,1 моль/л раствора соляной кислоты предварительно рассчитывают, какой объём кислоты, массовая концентрация и плотность которой известны, необходимо взять, чтобы приготовить 500 мл раствора с заданной концентрацией. Рассчитанный объём отбирают с помощью соответствующего мерного цилиндра и переносят в колбу вместимостью 500-700 мл. Затем также с помощью мерного цилиндра отбирают необходимый объём дистиллированной воды и переносят в колбу. Полученный раствор тщательно перемешивают.

Стандартизация 0,1 моль/л раствора соляной кислоты

На аналитических весах методом отсыпания в колбы для титрования взвешивают 3 навески карбоната натрия с точностью до 0,0001 г, стараясь при этом попасть в интервал $(0,9 \div 1,1) m_{\text{расч}}$. Величина навески карбоната натрия ($m_{\text{расч}}$) выбирается таким образом, чтобы на ее титрование расходовался объём раствора титранта, составляющий не менее 2/3 вместимости используемой бюретки.

Навески растворяют в 30 мл дистиллированной воды, добавляют 1-3 капли раствора метилового оранжевого и титруют стандартизуемым раствором кислоты до перехода окраски из желтой в оранжевую.

По результатам параллельных титрований рассчитывают точное значение молярной концентрации эквивалента раствора кислоты. Если расхождение между максимальным и минимальным значениями концентрации не превосходит 1 %, рассчитывают среднее значение концентрации с точностью до трех значащих цифр. При большем расхождении повторно проводят три параллельных определения концентрации.

Проведение анализа

На аналитических весах методом отсыпания в две пробирки для разложения взвешивают по $(1,00 \pm 0,05)$ г пробы крупы, помещают таблетку для повышения эффективности минерализации (содержащую Se, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4), **в присутствии преподавателя** добавляют с помощью дозатора 6 мл H_2O_2 (конц), 8 мл H_2SO_4 (конц.) и помещают 2-3 кипелки.

Содержимое пробирок аккуратно встряхивают, пробирки **в присутствии преподавателя** устанавливают в минерализатор и коммутируют с системой отвода газов, подключенной к вакуумному водоструйному насосу. Для выполнения минерализации выбирают в главном меню минерализатора «program 1» клавишей <Enter> (выбранный режим предполагает время минерализации 60 мин при температуре 370 °С). После запуска программы происходит нагрев содержимого пробирок до 370 °С, после этого начинается минерализация при выбранной температуре (первый звуковой сигнал соответствует стабилизации температуры).

После завершения процесса минерализации (второй звуковой сигнал) пробирки оставляют в минерализаторе для охлаждения. Остывшие пробирки вынимают из минерализатора, добавляют по 30 мл дистиллированной воды. Первую пробирку помещают в дистилляционный аппарат.

В две колбы для титрования помещают аликвоты (25 мл) 4 % раствора борной кислоты. Первую колбу с раствором борной кислоты **в присутствии преподавателя** устанавливают в дистилляционный аппарат.

Перед началом дистилляции необходимо убедиться, что бутылки и трубки с дистиллированной водой и раствором гидроксида натрия заполнены (трубки заполняют одновременным нажатием кнопок <NaOH> и <+>). Кроме того, необходимо открыть кран подачи охлаждающей водопроводной воды.

На дисплее дистилляционного аппарата с помощью кнопок <+> и <-> выставляют время дистилляции – 4 мин. Путем нажатия кнопки <NaOH> выставляют с помощью кнопок <+> и <-> объем подачи раствора NaOH – 40 мл. После чего осуществляют процесс отгонки нажатием кнопки

<START>. Процесс отгонки завершается автоматически.

После окончания процесса отгонки пробирку охлаждают, вынимают из аппарата и аккуратно промывают ее содержимое большим количеством проточной воды, после чего промывают дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу. Параллельно проводят отгонку аммиака из второй пробирки.

По завершении процесса дистилляции необходимо осуществить промывку аппарата. Для этого в чистую пробирку необходимо налить примерно 150 мл дистиллированной воды, установить пробирку в прибор, колбу для сбора отгона установить на место. Выбрать нулевой объем раствора NaOH (000 мл) и время дистилляции – 3 мин.

Повторяют отгонку аммиака из второй пробирки.

В содержимое колб с полученными растворами добавляют по 1-3 капли раствора метилового-оранжевого и титруют стандартным раствором соляной кислоты до перехода окраски в оранжево-красную.

По результатам титрования рассчитывают массовую долю азота в пробе крупы (%). Если расхождение между найденными значениями концентрации не превосходит 10 отн. %, рассчитывают среднее значение концентрации. При большем расхождении повторно проводят два параллельных определения массовой доли азота в пробе крупы. Проводят метрологическую обработку результатов анализа.

Работа № 2. Комплексометрическое определение железа в бокситах

Бокситы – это породы, основными минералами которых являются гидратированные оксиды алюминия. Содержание оксида алюминия колеблется от 35 до 80 %. Содержание оксидов железа в бокситах может составлять от долей процента до 35 %.

Для разложения бокситов проводят сплавление со щелочами. Для определения содержания железа в бокситах используют титриметрические, фотометрические методы, метод атомно-абсорбционной спектроскопии и др. Большие содержания железа можно определять с помощью титриметрических методов анализа. Комплексометрический метод определения содержания железа в бокситах основан на титровании ионов железа (III) после разложения пробы методом щелочного сплавления. Для устранения мешающего влияния ионов алюминия (III) титрование выполняют в кислой среде ($\text{pH} \sim 1,5-2$) раствором трилона Б в присутствии в качестве индикатора сульфосалициловой кислоты.

Проведение анализа

На аналитических весах в два стеклоуглеродных тигля берут навески пробы боксита ($0,2000 \pm 0,0200$ г). В эти же два стеклоуглеродных тигля на технических весах отбирают пластиковой ложкой-шпателем навески КОН массой $2,5 \pm 2,7$ г (различие навесок не должно превышать 10 %). Содержимое тиглей тщательно перемешивают вращательными движениями.

Тигли с помощью щипцов с длинным плечом устанавливают в предварительно нагретую муфельную печь, устанавливают температуру 600°C и проводят сплавление при данной температуре в течение 20 мин.

Тигли щипцами вынимают из муфельной печи (допускается образование белого налета на стенках тиглей) и ставят на термоустойчивую поверхность (кафель или асбест) для охлаждения до температуры окружающей среды. В двух термостойких химических стаканах нагревают до кипения ≈ 100 мл 1 моль/л раствора HCl. Протирают дно одного из остывших

тиглей смоченной в дистиллированной воде фильтровальной бумагой и осторожно выщелачивают плав в стакане с кипящей кислотой, для чего с помощью щипцов с коротким плечом (лапки щипцов следует предварительно протереть фильтровальной бумагой, смоченной в дистиллированной воде) медленно погружают тигель в раствор кислоты, избегая бурного протекания реакции (не следует сразу полностью окунать тигель в раствор), щипцы при этом не должны касаться раствора в стакане. По окончании бурной реакции опускают тигель в стакан и нагревают содержимое при аккуратном перемешивании стеклянной палочкой (вынимать палочку из стакана запрещается) до полного растворения плава и просветления раствора (раствор должен быть прозрачным без видимых твердых частиц). Аналогичные операции повторяют со вторым тиглем.

Растворы охлаждают до комнатной температуры, небольшим количеством дистиллированной воды ополаскивают внутренние стенки стакана. Количественно переводят растворы через воронки в мерные колбы вместимостью 200-250 мл (тигель следует придерживать в стакане стеклянной палочкой), для чего после перенесения раствора обмывают стаканы с тиглями (аккуратно, чтобы не разбить стакан) не менее трех раз небольшими порциями (чтобы не превысить итоговый объем) дистиллированной воды и присоединяют промывные воды к основному раствору, доводят до метки раствор в мерных колбах дистиллированной водой и перемешивают. Полученные растворы должны быть прозрачными без видимых твердых частиц.

В качестве анализируемого раствора используется раствор, полученный после сплавления бокситов. Аликвотную пробу анализируемого раствора объемом 5-25 мл (в зависимости от содержания Fe, на титрование раствора пробы должно пойти не менее 2/3 вместимости бюретки) отбирают с помощью мерной пипетки в коническую колбу для титрования. Разбавляют раствор в колбе до объема ≈ 50 мл дистиллированной водой. Градуированной мерной пипеткой добавляют 3 мл 20 % раствора сульфосалициловой кислоты

(не допускается соприкосновение носика пипетки и анализируемого раствора) и перемешивают. Если раствор имеет красно-лиловую окраску, его нейтрализуют раствором NH_3 , который добавляют по каплям (сначала раствором NH_3 (1:1), затем более разбавленным раствором NH_3 (1:4)) до появления красно-бурого оттенка. Различие оттенков проявляется наиболее четко на фоне белого листа бумаги при наблюдении раствора под наклоном. Изменение окраски должно произойти от 1 капли раствора NH_3 (1:4). Затем добавляют еще 3 мл раствора сульфосалициловой кислоты (для создания $\text{pH} \sim 1,5-2$). При этом раствор должен приобрести снова красно-лиловый цвет. Раствор нагревают до 40–50 °С (горлышко колбы должно быть горячим, но настолько, чтобы колбу можно было держать в руках) и медленно титруют 0,01 моль/л раствором трилона Б из бюретки до исчезновения красной окраски раствора.

По окончании первого титрования делают заключение о выборе оптимальной аликвоты анализируемого раствора. Операции титрования повторяют таким образом, чтобы всего было проведено 4 параллельных определения (по 2 на каждую из исходных навесок боксита).

Затем по аналогичной схеме проводят титрование «холостой пробы» (выдается преподавателем), которая была получена по вышеописанной схеме щелочного сплавления без добавления пробы. Проводят два параллельных титрования, используя ранее выбранную аликвоту.

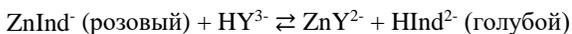
Если расхождение между титрованиями «холостой пробы» не превышает 1%, то вычисляют среднее значение, которое затем используют для уточнения результата по определению содержания Fe. Если раствор «холостой пробы» не имеет красной окраски после добавления сульфосалициловой кислоты, то содержание Fe оценивается как меньше предела обнаружения (фактически приравнивается к нулю).

По результатам титрования рассчитывают массовую концентрацию Fe в боксите в пересчете на Fe_2O_3 (%) и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

Работа № 3. Комплексометрическое определение цинка в цинковых мазях и пастах

Цинковая мазь – лекарственное средство, оказывающее антибактериальное и антисептическое действие. В ее состав входит до 10 % оксида цинка (действующее вещество), а также ряд вспомогательных веществ (вазелин, отдушки и другие вещества). Главное отличие цинковой пасты от мази состоит в увеличении содержания оксида цинка до 25 %. Кроме того, помимо вазелина паста содержит крахмал (загуститель и адсорбент). В некоторых случаях в лекарственное средство добавляют еще одно вещество – салициловую кислоту, обладающую противовоспалительным действием. В целях контроля качества лекарственного средства необходимо выполнять количественное определение действующего вещества в нем.

Пробоподготовка включает растворение образца в кислой среде при нагревании, удаление неполярных компонентов и нейтрализацию водной фазы. Последующее определение ионов цинка в водной фазе проводится методом комплексометрии в среде аммиачного буферного раствора (pH=9). В конечной точке титрования комплексное соединение ионов цинка с эриохромом черным Т (ZnInd⁻) разрушается из-за образования комплексоната цинка (ZnY²⁻), в результате чего металлоиндикатор высвобождается, и окраска раствора становится голубой:



Приготовление аммиачного буферного раствора (pH = 9)

Рассчитывают необходимое количество хлорида аммония или 4 моль/л раствора соляной кислоты и 6 моль/л раствора аммиака для приготовления 100 мл аммиачного буферного раствора (pH=9, концентрация аммиака в буферном растворе 0,5 моль/л).

В случае применения хлорида аммония на технических весах в химический стакан берут его навеску и растворяют в 30-40 мл

дистиллированной воды. В случае приготовления буферного раствора с использованием раствора соляной кислоты в химический стакан добавляют необходимый его объем с помощью мерного цилиндра, после чего доводят объем раствора до 30-40 мл дистиллированной водой. Затем в обоих случаях вносят требуемый объем 6 моль/л раствор аммиака с помощью мерного цилиндра, после чего добавляют такое количество дистиллированной воды, чтобы суммарный объем буферного раствора составил 100 мл. Приготовленный раствор тщательно перемешивают стеклянной палочкой, опускают вкладыш магнитной мешалки и электроды рН-метра, доводят рН раствора до 9,0 добавляя по каплям растворы NaOH или HCl.

Стандартизация раствора трилона Б

Рассчитывают навеску металлического цинка, необходимую для приготовления 0,020 моль/л раствора хлорида цинка в мерной колбе вместимостью 100 мл. Навеску в интервале $(0,9 \div 1,1)m_{\text{расч}}$ отбирают в термостойкий химический стакан (150 мл), приливают 10 мл 2 моль/л раствора HCl и растворяют при нагревании (стакан необходимо накрыть часовым стеклом и следить, чтобы не происходило разбрызгивание раствора). Охлажденный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, промывая стакан тремя порциями дистиллированной воды по 20 мл, и присоединяя промывные воды к основному раствору. Доводят раствор до метки дистиллированной водой и рассчитывают его точную концентрацию.

В колбу для титрования отбирают аликвоту раствора хлорида цинка (10 мл), добавляют по 10 мл аммиачно-хлоридного буферного раствора (рН=9,0) и на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т. Титруют раствор раствором трилона Б до перехода окраски раствора из розовой через фиолетовую в сине-голубую окраску свободного индикатора. По результатам первого титрования определяют оптимальную аликвоту и повторяют эксперимент для получения серии параллельных измерений ($n=3$). Если расхождение между максимальным и минимальным значениями

концентрации не превосходит 1 %, принимают полученный результат. При большем расхождении повторно проводят три параллельных определения концентрации.

Проведение анализа

В колбу для титрования отбирают точную навеску пробы (около 0,1 г), после чего прибавляют 5 мл 2 моль/л раствора HCl и 25 мл воды. Полученный раствор нагревают до кипения при перемешивании. После этого смесь охлаждают и добавляют 10 мл хлороформа с помощью цилиндра. Смесь перемешивают для экстракции неполярных компонентов (вазелина) в органическую фазу. Затем добавляют две капли раствора метилового красного и нейтрализуют водную фазу раствором аммиака (1:1) до ее желтой окраски.

После этого вносят 5 мл аммиачного буферного раствора ($\text{pH} = 9$) и целый шпатель металлоиндикатора эриохрома черного Т. Далее титруют 0,025 моль/л раствором трилона Б до перехода окраски водной фазы из розовой в голубую. Растворы, содержащие хлороформ, сливают в емкость для органических отходов.

Проводят три параллельных определения. Рассчитывают массовую долю оксида цинка в анализируемой образце цинковой мази или пасты и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

Работа № 4. Комплексометрическое определение цинка в акварельных красках и гуашах

Цинковые белила – это неорганические пигменты на основе оксида цинка. В соединении с различными связующими (олифа, различные масла) они образуют белые краски. Цинковые белила используются в живописи, в технике как защитное покрытие различных металлов, предотвращающее коррозию. Они нетоксичны, устойчивы к воздействию солнечного света, легко наносятся, практически не обладают запахом.

Для определения оксида цинка в красках и гуашах пробу диспергируют

в растворе соляной кислоты при нагревании. При этом оксид цинка переходит в раствор в форме хлорида цинка. Определение ионов цинка в полученном растворе проводят комплексонометрическим методом. Химизм протекающих процессов описан в работе № 3.

Проведение анализа

Рассчитывают навеску образца, необходимую для проведения анализа, таким образом, чтобы на ее титрование необходимо было затратить 15 мл раствора трилона Б с концентрацией 0,025 моль/л (содержание оксида цинка в образце принимают равным 50 %).

Из тюбика с краской выдавливают некоторое количество краски в химический стакан, отбрасывая первую порцию. Тщательно перемешивают образец стеклянной палочкой. Затем на аналитических весах отбирают 3 навески образца с отклонением от рассчитанного значения не более чем на 10 % и помещают их в колбы для титрования. В колбы прибавляют по 5 мл раствора 2 моль/л раствора HCl и 25 мл дистиллированной воды, нагревают до кипения и тщательно перемешивают.

В приготовленные растворы добавляют по 1 капле раствора метилового красного и по каплям раствор аммиака (1:1) до перехода окраски из розово-красной в желтую. Затем в каждую колбу прибавляют по 5 мл аммиачного буферного раствора (pH = 9) и на кончике шпателя эриохром черный Т. Окраска раствора должна быть красно-лилового цвета. Приготовленные растворы титруют 0,025 моль/л раствором трилона Б до появления устойчивой синей окраски.

Проводят три параллельных определения. Рассчитывают массовую долю оксида цинка в анализируемом образце акварельной краски или гуаши и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

Работа № 5. Комплексонометрическое определение никеля в стали

Стали – это сплавы на основе железа. Помимо основного компонента стали могут содержать до 2 % углерода и различные элементы,

улучшающие их механические свойства и коррозионную устойчивость, так называемые легирующие добавки: хром, марганец, никель, вольфрам, молибден и др. Легирующие элементы присутствуют в сталях в виде твердых растворов в железе и в виде карбидов металлов. Особенно прочные карбиды характерны для хрома, вольфрама и марганца. Из легирующих элементов чаще всего контролируют содержание хрома и никеля. Оно может варьироваться от долей до десятков %. В металлургии анализ сталей обычно проводят методами спектрального анализа, не требующими разложения образцов. Однако используются и титриметрические методы анализа с предварительным разложением проб.

Титриметрический метод определения содержания никеля в стали включает в себя три этапа: переводение образца в раствор, отделение матричных компонентов и конечное определение содержания никеля методом комплексонометрического титрования.

Приготовление раствора титранта

0,005 моль/л раствор трилона Б готовят разбавлением 0,025 моль/л раствора в мерной колбе вместимостью 100 мл.

Проведение анализа

На аналитических весах берут две навески образца стали (от 0,15 до 0,25 г) в термостойкие химические стаканы вместимостью 150 мл. В стаканы добавляют по 20 мл раствора соляной кислоты концентрации 4 моль/л, накрывают их часовыми стеклами и помещают на плитку в вытяжной шкаф. Тумблер нагрева плитки устанавливают в среднее положение (2 - 3). Примерно через 30 мин основная часть пробы перейдет в раствор, выделение пузырьков водорода прекратится. На дне стакана остаются черные фрагменты нерастворимых карбидов.

Стаканы снимают с плитки, аккуратно приподнимают часовое стекло, так чтобы конденсат с внутренней поверхности стекла попал в стакан. В негорячий раствор очень осторожно при перемешивании по каплям (6 – 10 капель) добавляют концентрированную азотную кислоту (избегать

разбрызгивания пробы!) до прекращения вспенивания раствора. При этом происходит постепенное разрушение карбидов и окисление Fe (II) до Fe (III). Окраска раствора меняется до буро-зеленой и выделяются оксиды азота. Для полного завершения реакции стаканы вновь ставят на плитку, накрывают часовым стеклом и выдерживают при слабом нагревании еще 15-20 мин. Если на дне стаканчика остался осадок, добавляют еще несколько капель азотной кислоты до полного растворения пробы.

Охлажденную пробу количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл. Раствор осторожно сливают через носик, стенки стакана ополаскивают минимальным количеством дистиллированной воды 3-4 раза, так чтобы суммарный объем жидкости в мерной колбе не превышал 50 мл.

К раствору пробы в колбу добавляют мерным цилиндром 40 мл раствора аммиака (1:1), перемешивают. Образуется бурый осадок гидроксидов железа, хрома и др. Ионы никеля остаются в растворе в виде аммиачных комплексов. Ионная сила раствора достаточно велика, чтобы предотвратить сорбцию ионов никеля на поверхности аморфного осадка. После охлаждения растворов доводят объемы до метки дистиллированной водой, перемешивают и оставляют на 10 мин для коагуляции осадка.

Содержимое мерных колб фильтруют в чистые **сухие** колбы через **сухие** фильтры «красная лента». Фильтры с осадком выбрасывают. Мерные колбы промывают небольшими количествами 1 моль/л раствора соляной кислоты и водой до полного удаления гидроксидов со стенок и горловины. Промывные жидкости сливают в раковину. Фильтрат имеет сиреневый оттенок, характерный для аммиачных комплексов никеля.

В колбы для титрования отбирают аликвоты фильтрата (15-20 мл), добавляют на кончике шпателя индикатор мурексид до появления слабого желтоватого оттенка. В присутствии больших количеств аммиака окраска комплекса никеля с индикатором почти не заметна глазом.

Проводят 3 параллельных определения из каждого раствора образца.

Точка конца титрования – окраска свободного индикатора (фиолетовый). Для сравнения цветов можно использовать раствор свидетеля. В этом случае к первой оттитрованной пробе добавляют небольшой избыток титранта и оставляют для сравнения. По результатам титрований проводят расчет содержания никеля в образце стали и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

Работа № 6. Перманганатометрическое определение железа в стали

Перманганатометрическое определение содержания железа основано на окислительно-восстановительном взаимодействии KMnO_4 с ионами Fe(II) в кислой среде:

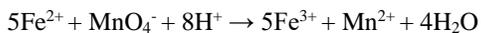


Схема анализа включает предварительное растворение пробы стали в соляной кислоте. Присутствие в титруемом растворе пробы хлорид-ионов приводит к протеканию побочной реакции их окисления перманганат-ионами. Кроме того, избыток образующихся ионов железа (III) окрашивает раствор в желтый цвет и маскирует бледно-розовую окраску перманганата в конце титрования. Мешающее влияние хлорид-ионов и ионов железа (III) удается устранить при введении смеси Циммермана-Рейнгарда (H_2SO_4 , MnSO_4 , H_3PO_4). Введение ионов марганца (II) уменьшает окислительную способность перманганат-ионов, а в присутствии фосфорной кислоты наблюдается образование бесцветных комплексов ионов железа (III) ($[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]$).

Стандартизация раствора перманганата калия

При стандартизации растворов KMnO_4 в качестве первичного стандартного вещества используют оксалат натрия. Реакция между оксалат- и перманганат-ионами имеет автокаталитический характер.

На аналитических весах взвешивают три навески оксалата натрия методом отсыпания вещества из пробирки в колбы для титрования. Величину навески выбирают так, чтобы на ее титрование пошло не менее 2/3

вместимости бюретки раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л.

Каждую навеску растворяют в 20 мл дистиллированной воды, добавляют 20 мл 1 моль/л раствора серной кислоты, раствор нагревают до 70 °С (до начала появления паров воды у горла колбы), не допуская кипения раствора, и титруют раствором перманганата калия при непрерывном перемешивании до появления не исчезающей в течение нескольких секунд розовой окраски во всем объеме раствора.

Вычисляют молярную концентрацию эквивалента раствора KMnO_4 ($f=1/5$) по результатам титрования каждой навески. Вычисления ведут с точностью до трех значащих цифр. Если расхождения между параллельными значениями концентрации не превосходят 1 %, то полученные результаты усредняют. При больших расхождениях определение концентрации повторяют.

Проведение анализа

На аналитических весах в химический стакан берут две навески пробы стали ($0,2 \pm 0,3$ г). В две конические колбы вместимостью 250 мл наливают с помощью мерного цилиндра 15 мл 6 моль/л раствора соляной кислоты. Колбы накрывают часовым стеклом и нагревают в вытяжном шкафу в течение 5 мин для удаления растворенного кислорода. После этого в каждую колбу переносят свою навеску пробы стали, накрывают часовым стеклом и нагревают в вытяжном шкафу в течение 30 мин. За счет образования ионов железа (II) раствор окрашивается в светло-зеленый цвет. В случае появления желтой окраски, обусловленной содержанием ионов железа (III), к раствору добавляют 3 гранулы металлического цинка и нагревают содержимое колбы в течение 3 мин (до исчезновения желтой окраски). Железо (III) восстанавливается до железа (II).

В мерную колбу вместимостью 100 мл наливают 50 мл дистиллированной воды с помощью мерного цилиндра, вставляют воронку с фильтром "красная лента" и количественно переносят

полученный раствор ионов железа (II). Оставшиеся при этом гранулы цинка остаются на фильтре. Колбу тщательно промывают тремя порциями дистиллированной воды по 10 мл, промывные жидкости переносят в мерную колбу. После охлаждения раствор в колбе доводят до метки, колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

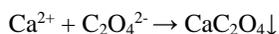
В колбу для титрования вносят при помощи пипетки 20 мл исследуемого раствора, добавляют 8 мл смеси Циммермана-Рейнгарда (0,4 моль/л $MnSO_4$, 2 моль/л H_3PO_4 , 2,5 моль/л H_2SO_4) и медленно титруют при тщательном перемешивании 0,05 моль/л раствором $KMnO_4$ до появления не исчезающей бледно-розовой окраски. Определение повторяют три раза. Рассчитывают массовую долю железа в стали и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

Работа № 7. Перманганатометрическое определение кальция в биологически активных добавках и лекарственных препаратах

Кальций является одним из важнейших элементов в метаболизме человека, выполняет структурные функции в составе скелета, зубов и других тканей, обеспечивает обмен веществ в тканях, нормальную работу мышц и передачу нервных импульсов.

Для профилактики и лечения дефицита кальция применяются различные биологически активные добавки и лекарственные препараты (в том числе витамины и витаминные комплексы). Усвоение кальция происходит в желудочно-кишечном тракте, поэтому в их состав кальций входит чаще всего в виде фосфатов или солей органических кислот.

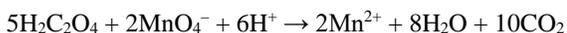
Определение кальция в биологически активных добавках и лекарственных препаратах проводят с целью контроля их качества. Для вскрытия пробы осуществляют кислотное разложение образца, а для анализа используют метод титрования заместителя. Сначала ионы кальция осаждают оксалатом аммония:



Полученный осадок малорастворимого оксалата кальция количественно переносят на фильтр, промывают, после чего растворяют его в разбавленном растворе серной кислоты:



Получившийся раствор титруют раствором перманганата калия до появления розовой окраски:



Стандартизация раствора перманганата калия

Проводится в соответствии с работой № 6 с учетом того, что молярная концентрация эквивалента $c(1/5(\text{KMnO}_4))$ равняется 0,08 моль/л.

Проведение анализа

Если биологически активная добавка или лекарственный препарат представлен в форме **капсулы**, ее вскрывают, содержимое (в виде порошка) переносят в предварительно взвешенный термостойкий стакан и взвешивают стакан вместе с пробой, занося в лабораторный журнал массу пробы. К пробе добавляют 20 мл 2 моль/л раствора соляной кислоты и нагревают на песчаной бане в вытяжном шкафу. После разложения раствор охлаждают и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Если биологически активная добавка или лекарственный препарат представлен в форме **таблетки**, ее взвешивают, измельчают в агатовой ступке. Порошок переносят на лист бумаги и методом квартования сокращают пробу. Ориентируясь на предполагаемое содержание аналита в пробе (сообщает преподаватель) рассчитывают навеску порошковой пробы так, чтобы после ее кислотного разложения, доведения полученного раствора до метки в мерной колбе и отборе аликвоты этого раствора равной 10 мл в дальнейшем на титрование расходовалось ~20 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента $c(1/5 \text{ KMnO}_4)$ ~0,08 моль/л. Навеску (с отклонением от рассчитанной не более чем на 0,1 %) помещают в термостойкий стакан, добавляют 20 мл 2 моль/л раствора соляной кислоты и

нагревают на песчаной бане в вытяжном шкафу. После разложения и растворения пробы раствор охлаждают и фильтруют через бумажный фильтр «красная лента» в мерную колбу вместимостью 100 мл. стакан и осадок на фильтре несколько раз промывают дистиллированной водой (по 10 мл), затем убирают воронку, доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Три аликвоты по 10 мл раствора, полученного после кислотного разложения содержимого образца и доведения до метки в мерной колбе, переносят в стаканы, добавляют по 10 мл 2 моль/л раствора соляной кислоты и 100 мл дистиллированной воды. Затем в каждый стакан прибавляют по 2 капли раствора метилового оранжевого и 15 мл 3,5 % раствора оксалата аммония и перемешивают стеклянной палочкой (резиновый наконечник должен быть наверху), не касаясь стенок стакана. Палочку не вынимают из стакана до конца работы!

Растворы нагревают почти до кипения, после чего при постоянном перемешивании добавляют по каплям раствор аммиака(1:1) до перехода окраски из красной в желтую. При этом выпадает белый кристаллический осадок оксалата кальция. стаканы оставляют при слабом нагревании до полного просветления раствора над осадком, после чего раствор с осадком можно оставить на ночь без нагревания.

Перед фильтрованием осадка следует проверить полноту осаждения оксалата кальция. Для этого к прозрачному раствору над осадком осторожно прибавляют несколько капель раствора оксалата аммония. Если раствор остается прозрачным, можно приступить к фильтрованию. Если раствор мутнеет, то добавляют 1 мл осадителя, перемешивают, нагревают и спустя 1 ч вновь проверяют полноту осаждения оксалата кальция.

Прозрачный маточный раствор отфильтровывают через бумажный фильтр «красная лента», количественно переносят осадок на фильтр и 4 раза промывают стаканы и осадок на фильтре теплой дистиллированной водой для удаления хлорид-ионов и избытка оксалат-ионов. Промывание

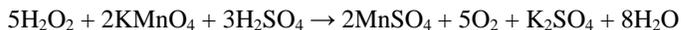
продолжают до отрицательной реакции промывных вод на хлорид-ион (проба с нитратом серебра). Несколько капель из последней порции фильтрата помещают в пробирку, добавляют 2 капли раствора нитрата серебра. Если раствор не мутнеет, то можно считать, что промывание закончено.

Затем осадок с фильтра переносят в те же стаканы, где проводилось осаждение, и добавляют 20 мл 1 моль/л раствора серной кислоты. Содержимое стаканов нагревают до 70 °С (до появления конденсата воды на стенках стакана). При этом осадок оксалата кальция растворяется. Горячий исследуемый раствор титруют раствором перманганата калия до появления устойчивой в течение 30 с розовой окраски всего раствора. По результатам трех титрований вычисляют массу кальция в таблетке или капсуле и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

Работа № 8. Перманганатометрическое определение пероксида водорода в гидроперите

Гидроперит относится к группе антисептических средств-окислителей и представляет собой комплексное соединение пероксида водорода с мочевиной. Лекарственное средство выпускается в виде таблеток для приготовления раствора, который используется для промывания ран или полоскания полости рта и горла. Раствор пероксида водорода при контакте с поврежденной кожей и слизистыми оболочками оказывает дезинфицирующее действие.

Для контроля содержания пероксида водорода в лекарственном средстве применяется метод перманганатометрического титрования. Таблетку предварительно измельчают и растворяют в дистиллированной воде. Определение пероксида водорода основано на реакции:



Стандартизация раствора перманганата калия

Проводится в соответствии с работой № 6 с учетом того, что молярная

концентрация эквивалента $c(1/5(\text{KMnO}_4))$ равняется 0,08 моль/л.

Проведение анализа

Таблетку гидроперита взвешивают, тщательно растирают в фарфоровой ступке. Порошок переносят на лист бумаги и методом квартования сокращают пробу. Рассчитывают навеску образца так, чтобы после ее растворения, доведения полученного раствора до метки в мерной колбе и отборе аликвоты этого раствора равной 10 мл в дальнейшем на титрование расходовалось 15-20 мл раствора титранта (принимают содержание пероксида водорода в препарате 36 %). Навеску (с отклонением от рассчитанной не более чем на 10 %) помещают в стакан, добавляют 15-20 мл дистиллированной воды и круговыми движениями вращают стакан до растворения навески. Раствор с помощью воронки количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, промывая стакан и воронку несколькими порциями дистиллированной воды по 10-15 мл и присоединяя промывные воды к основному раствору. Затем убирают воронку, доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают.

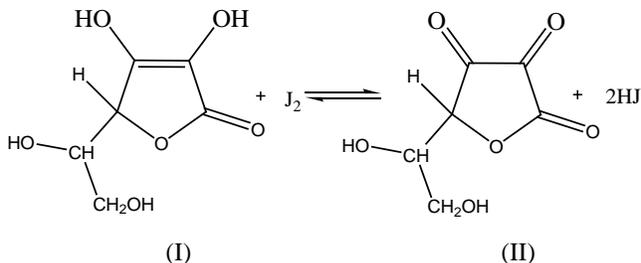
В колбу для титрования помещают аликвоту полученного раствора равную 10 мл, добавляют 10 мл 1 моль/л раствора серной кислоты и титруют раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Выполняют 3 параллельных измерения. Если расхождение объемов, пошедших на титрование, превышает 0,1 мл, то титрование повторяют. Рассчитывают массовую долю пероксида водорода в таблетке гидроперита и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

Работа № 9. Определение аскорбиновой кислоты в лекарственных препаратах методом иодометрии

Аскорбиновая кислота (гамма-лактон 2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты) является лекарственным средством, которое обладает выраженными антиоксидантными свойствами, играет важную роль в

регулировании окислительно-восстановительных процессов в организме человека, защищает его от последствий стресса, повышает устойчивость к инфекциям и нормализует проницаемость капилляров. Аскорбиновая кислота входит в состав большого числа лекарственных препаратов. В связи с этим определение аскорбиновой кислоты в лекарственных формах является актуальной задачей аналитической химии.

Аскорбиновая кислота, легко окисляется раствором йода согласно уравнению:



При этом аскорбиновая кислота (I) переходит в дегидроаскорбиновую кислоту (II). Для определения аскорбиновой кислоты в лекарственных препаратах используется метод обратного титрования (иодометрия).

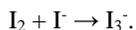
Приготовление 0,5 % раствора крахмала

Рассчитывают навеску крахмала, необходимую для приготовления 10 мл 0,5 % раствора крахмала. Навеску крахмала берут на аналитических весах в химический стакан методом отсыпания, добавляют с помощью мерного цилиндра 5 мл дистиллированной воды и тщательно перемешивают стеклянной палочкой. К суспензии крахмала добавляют с помощью мерного цилиндра 5 мл кипящей дистиллированной воды при перемешивании, затем суспензию нагревают до тех пор, пока раствор не станет прозрачным.

Стандартизация раствора тиосульфата натрия

Тиосульфат реагирует со всеми сильными окислителями нестехиометрично. Поэтому титровать его непосредственно тем же дихроматом калия нельзя и вынуждены прибегать к способу титрования заместителя. В аналитической практике для стандартизации раствора

тиосульфата натрия используют иодометрический метод. Для получения йода используют стехиометрическую реакцию дихромата и иодида:



Выделившийся в эквивалентном дихромату количестве трийодид-ионы оттитровывают раствором тиосульфата натрия. Таким образом, первичным стандартным веществом при определении концентрации раствора тиосульфата натрия является дихромат калия.

На аналитических весах методом отсыпания взвешивают 3 навески дихромата калия в колбы для титрования. Величину навески выбирают так, чтобы на ее титрование расходовалось 20-25 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/л. Навески растворяют в 10 мл раствора серной кислоты (1:5).

В первую колбу приливают 5 мл 10 % раствора иодида калия, закрывают пробкой и оставляют в темное место на 5 мин. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия. Когда окраска титруемого раствора перейдет из бурой в желто-зеленую, добавляют 5-10 капель 1 % раствора крахмала. Продолжают титрование интенсивно синего раствора до исчезновения синей окраски иод-крахмального ассоциата, устойчивого в течение 30 с. В точке конца титрования раствор становится зеленоватым (окраска ионов Cr^{3+}). Повторяют титрование со вторым и третьим растворами.

По результатам параллельных титрований рассчитывают точную молярную концентрацию эквивалента раствора тиосульфата натрия. Если расхождение между максимальным и минимальным значениями концентрации не превосходит 1 %, принимают полученный результат. При большем расхождении повторно проводят три параллельных определения концентрации.

Стандартизация раствора йода

Отбирают аликвоту раствора йода с молярной концентрацией

эквивалента $\approx 0,02$ моль/л равную 10 мл и титруют стандартизированным раствором тиосульфата натрия ($\approx 0,02$ моль/л) до обесцвечивания раствора при добавлении индикатора – крахмала. Раствор крахмала добавляют при практически полном исчезновении желтой окраски раствора.

Проводят три параллельных титрования. По результатам параллельных титрований рассчитывают точную молярную концентрацию эквивалента раствора йода.

Проведение анализа

Таблетку лекарственного препарата взвешивают на аналитических весах, тщательно растирают в ступке. Порошок переносят на лист бумаги и методом квартования сокращают пробу. Навеску 0,5 г порошка, содержащего аскорбиновую кислоту, помещают в колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В колбу для титрования отбирают аликвоту 5 мл, добавляют 20 мл 0,02 моль/л раствора йода и титруют стандартизированным раствором тиосульфата натрия ($\approx 0,02$ моль/л). Когда окраска титруемого раствора перейдет из бурой в желто-буроватую, добавляют 5 капель 0,5 % раствора крахмала. Продолжают титрование интенсивно синего раствора до исчезновения синей окраски йодкрахмального ассоциата. Повторяют титрование со вторым и третьим растворами.

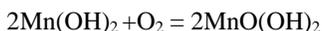
По результатам параллельных титрований рассчитывают точное содержание аскорбиновой кислоты в одной таблетке, массовую долю кислоты и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

Работа № 10. Определение растворенного кислорода в воде методом Винклера

Содержание растворенного кислорода в природных и сточных водах характеризует кислородный режим водоема и имеет важнейшее значение для оценки его экологического и санитарного состояния. Также, этот показатель нормируется для питьевой воды. Растворенный кислород является весьма

неустойчивым компонентом химического состава вод. При его определении особо тщательно следует проводить пробоотбор: необходимо избегать контакта воды с воздухом до фиксации кислорода (связывания его в нерастворимое соединение).

Определение растворенного кислорода в воде проводится методом йодометрического титрования – методом Винклера, основанным на взаимодействии растворенного в воде кислорода с гидроксидом марганца (II) с образованием гидроксида марганца (IV). Гидроксид марганца (II) получают в пробе в виде осадка путем добавления растворов сернокислого марганца (II) и щелочного раствора йодида калия для фиксации растворенного кислорода. При дальнейшем подкислении гидроксид марганца (IV) восстанавливается до марганца (II), а иодид-ион окисляется до йода, количество которого эквивалентно растворенному в воде кислороду:



Стандартизация раствора тиосульфата натрия

На аналитических весах методом отсыпания взвешивают 3 навески дихромата калия в колбы для титрования. Величину навески выбирают так, чтобы на ее титрование расходовалось 15 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л. Навески растворяют в 20 мл дистиллированной воды, добавляют 10 мл раствора серной кислоты (1: 5).

В первую колбу приливают 20 мл 10 % раствора йодида калия, закрывают пробкой и оставляют в темном месте на 5 мин. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия. Когда окраска титруемого раствора перейдет из бурой в желтую, добавляют 2-3 мл 0,2 % свежеприготовленного раствора крахмала, раствор приобретает интенсивную синюю окраску. Продолжают титрование интенсивно синего раствора до исчезновения синей окраски иод-крахмального ассоциата, устойчивого в течение 30 с. Повторяют титрование со вторым и третьим растворами.

По результатам параллельных титрований рассчитывают точную

молярную концентрацию эквивалента раствора тиосульфата натрия. Если расхождение между максимальным и минимальным значениями концентрации не превосходит 1 %, принимают полученный результат. При большем расхождении повторно проводят три параллельных определения концентрации.

Отбор пробы воды и фиксация кислорода в воде

Отбор проб воды и фиксацию кислорода в пробе проводят с каждой колбой поочередно. Кислородную колбу заполняют водой, наливая воду аккуратно по стенке колбы так, чтобы не образовалось пузырьков воздуха. Колбы заполняют до краев, пока не вытиснится вода, соприкасавшаяся с воздухом, находившемся в колбе.

Для фиксации кислорода в колбу пипетками вводят 2 мл раствора сернокислого марганца (II) и 2 мл щелочного раствора йодистого калия. Пипетку каждый раз погружают до половины колбы и по мере выливания раствора поднимают пипетку вверх. Быстро закрывают колбу пробкой таким образом, чтобы в ней не осталось пузырьков воздуха. Содержимое колбы перемешивают многократным переворачиванием и встряхиванием (15-20 раз) до равномерного распределения осадка по всему объему колбы. Закрытые пробкой колбы помещают в темное место на 40 мин.

Определение растворенного кислорода в воде

После того, как осадок отстоялся и занимает менее половины высоты колбы, в колбу с помощью пипетки Мора приливают 10 мл раствора соляной кислоты (2:1). При этом пипетку погружают до осадка и медленно поднимают ее по мере вытекания кислоты, осадок при этом нельзя взмучивать. Колбу закрывают пробкой и перемешивают (вытесненный раствор не оказывает влияния на результаты анализа).

В колбы для титрования отбирают 3 аликвотные порции анализируемого раствора по 100 мл и титруют раствором тиосульфата натрия до светло-желтого окрашивания раствора, прибавляют 1 мл раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски.

По результатам параллельных титрований рассчитывают массу растворенного кислорода в аликвоте раствора (100 мл) и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия. Ред. Москвин Л.Н. С-Пб.: Академия, 2008. Т. 1.
2. Аналитическая химия. Ред. Москвин Л.Н. С-Пб.: Академия, 2010. Т. 3.
3. Кристиан Г. Аналитическая химия. М.: Бином, 2009. Т. 1.
4. Основы аналитической химии. Ред. Золотов Ю.А. М.: Высшая школа, 1999. Т. 1–2.
5. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. М.: Мир, 1979. Т. 1
6. Карпов Ю. А., Савостин А. П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: Бином, 2003.
7. Родинков О.В., Бокач Н.А., Булатов А.В. Основы метрологии физико-химических измерений и химического анализа. С-Пб.: ВВМ, 2010.

Учебное издание

**ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ**

Подписано в печать 01.07.2023. Формат 60×84/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 3. Тираж 100. Заказ 122.

Выпущено Издательско-полиграфической ассоциацией
высших учебных заведений
с готового оригинал-макета, предоставленного заказчиком
194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 28, лит. А,
пом. 3-Н ком. 191. Тел.: (812) 987-75-26
mediapapir@gmail.com www.mediapapir.com www.mediapapir.ru

