

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Химический факультет



Кафедра аналитической химии

Утверждено методической комиссией  
кафедры аналитической химии

**А.В.Иванов, Н.В.Алов**

**МЕТОДИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО  
ПО КАЧЕСТВЕННОМУ И КОЛИЧЕСТВЕННОМУ  
АНАЛИЗУ  
ДЛЯ СТУДЕНТОВ 2 КУРСА ГЕОГРАФИЧЕСКОГО  
ФАКУЛЬТЕТА**

**Под редакцией  
проф., д.х.н. Т.Н.Шеховцовой**

Москва 2014

## Введение

Методическое руководство предназначено в качестве пособия к практическим занятиям по курсу "Качественный и количественный анализ" для студентов 2 курса географического факультета, специализирующихся на кафедре геохимии ландшафтов и географии почв. Программа дисциплины "Качественный и количественный анализ для географического факультета МГУ" ставит целью изучение теоретических основ химических (титриметрических и гравиметрических) и инструментальных (спектроскопических и электрохимических) методов анализа и ознакомление с возможностями их практического применения. Методическое руководство состоит из трех частей, первая включает календарный план лекций и практических занятий и вопросы к коллоквиумам. Приведена шкала рейтинговой оценки знаний по позициям, предусмотренным учебным планом. Вторая часть содержит методики проведения качественных реакций отдельных катионов и анионов, третья - "Количественный анализ" - включает методики классического (титриметрического) и инструментального определения ряда элементов или веществ в чистых растворах и в реальных объектах (почвах и водах). Кратко изложены теоретические основы методов. Все предлагаемые методики проверены лаборантами и инженерами кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ.

Первая часть пособия составлена при участии проф., д.х.н. Т.Н.Шеховцовой. Раздел "Рентгенофлуоресцентный анализ" написан к.ф.-м.н. Н.В.Аловым.

Замечания и пожелания преподавателей и студентов будут восприняты авторами с глубокой благодарностью.

## I. ПРОГРАММА КУРСА

Календарный план занятий включает 14 лекций, 16 практических занятий, 3 рубежные контрольные работы (проводятся в лекционные часы) и 3 коллоквиума. По окончании семестра предусмотрен экзамен.

### План лекций и контрольных работ

Лекция 1	Предмет и методы аналитической химии. Химическое равновесие. Факторы, влияющие на химическое равновесие. Константы равновесия.
Лекция 2	Кислотно-основное равновесие.
Лекция 3	Расчет pH в различных системах
Лекция 4	Химическое равновесие в гетерогенной системе.
Лекция 5	Расчет условий растворения и осаждения осадков. Расчет произведения растворимости по данным о растворимости.

**I рубежная контрольная работа "Кислотно-основное равновесие и равновесие в гетерогенной системе".**

Лекция 6	Реакции комплексообразования. Комплексные соединения.
Лекция 7	Органические реагенты в аналитической химии.
Лекция 8	Равновесие в окислительно-восстановительных реакциях. Расчет окислительно-восстановительных потенциалов. Направление реакций окисления-восстановления.
Лекция 9	Гравиметрический метод анализа

**II рубежная контрольная работа "Окислительно-восстановительные реакции и реакции комплексообразования".**

Лекция 10	Титриметрические методы анализа, их применение. Кислотно-основное титрование.
Лекция 11	Комплексонометрическое и окислительно-восстановительное титрование.
Лекция 12	Метрологические основы аналитической химии. Статистическая обработка результатов анализа.

**III рубежная контрольная работа "Титриметрические методы анализа, метрологические основы аналитической химии".**

Лекция 13	Введение в спектроскопические методы анализа.
Лекция 14	Введение в электрохимические методы анализа.

### План практических занятий

Занятие 1	Вводная беседа по качественному анализу. Качественные реакции катионов I-II групп: $K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$ , $Mg^{2+}$ , $Ba^{2+}$ , $Ca^{2+}$ .
Занятие 2	Качественные реакции катионов III - V групп: $Pb^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Zn^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Fe^{2+}$ , $Mn^{2+}$ . <b>Домашнее задание:</b> расчет констант равновесия.
Занятие 3	Качественные реакции катионов VI группы: $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Cu^{2+}$ . Качественные реакции анионов: $SO_4^{2-}$ , $CO_3^{2-}$ , $NO_3^-$ , $Cl^-$ , $PO_4^{3-}$ . <b>Домашнее задание:</b> расчет pH в растворах кислот и оснований.
Занятие 4	Беседа по схемам качественного анализа. <b>Контрольное задание № 1:</b> анализ смеси катионов I-VI групп (раствор)
Занятие 5	<b>Контрольное задание № 2:</b> анализ смеси катионов и анионов (раствор или сухая смесь). <b>Домашнее задание:</b> расчет растворимости малорастворимых соединений, образование осадков.
Занятие 6	Разделение смеси катионов методом бумажной хроматографии. <b>Контрольное задание № 2 – анализ смеси катионов и анионов (окончание).</b>
Занятие 7	<b>Коллоквиум №1:</b> Химическое равновесие. Кислотно-основное равновесие. Равновесие в гетерогенной системе.
Занятие 8	<b>Контрольное задание № 3:</b> качественный анализ индивидуального вещества (в твердом виде)
Занятие 9	Беседа по титриметрическим методам анализа. Кислотно-основное титрование. Приготовление стандартных растворов хлороводородной кислоты, гидроксида натрия и карбоната натрия. Стандартизация растворов HCl и NaOH.
Занятие 10	<b>Контрольное задание № 4:</b> определение хлороводородной кислоты. <b>Домашнее задание:</b> расчеты в реакциях комплексообразования.
Занятие 11	Комплексометрическое титрование. <b>Контрольная работа № 5:</b> комплексометрическое определение кальция и магния при совместном присутствии. <b>Домашнее задание:</b> расчет окислительно-восстановительных потенциалов.
Занятие 12	<b>Коллоквиум № 2:</b> Реакции комплексообразования. Комплексные соединения и органические реагенты. Окислительно-восстановительные реакции.
Занятие 13	Окислительно-восстановительное титрование. Приготовление стандартных растворов перманганата калия и оксалата натрия. Стандартизация раствора перманганата калия. Определение окисляемости воды.

Занятие 14	<b>Контрольная работа № 6:</b> дихроматометрическое определение железа (без восстановления). <b>Домашнее задание:</b> статистическая обработка результатов
Занятие 15	Метод эмиссионной фотометрии пламени. Определение калия и натрия. Ознакомительная беседа по спектрофотометрическим методам анализа.
Занятие 16	Метод рентгенофлуоресцентного анализа. Теоретические, экспериментальные и метрологические основы. Аппаратура. Пробоподготовка. Качественный рентгенофлуоресцентный анализ дерново-подзолистой почвы. Количественное рентгенофлуоресцентное определение железа и марганца в дерново-подзолистой почве. <b>Коллоквиум № 3:</b> титриметрические методы анализа. Инструментальные методы анализа.

## Программа коллоквиумов

### Коллоквиум № 1.

#### Химическое равновесие. Кислотно-основное равновесие. Равновесие в гетерогенной системе.

**Химическое равновесие в гомогенной системе.** Основные его типы: кислотно-основное, равновесия комплексообразования и окисления-восстановления. Факторы, влияющие на химическое равновесие: концентрации реагирующих веществ, природа растворителя, ионная сила раствора, температура. Активность и коэффициент активности. Общая и равновесная концентрации. Конкурирующие реакции, коэффициент конкурирующей реакции. Термодинамическая, реальная и условная константы равновесия.

**Кислотно-основное равновесие.** Современные представления о кислотах и основаниях. Основные положения теории Бренстеда-Лоури. Кислотно-основные сопряженные пары. Влияние природы растворителя на силу кислот и оснований. Константа автопротолиза. Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителя. Буферные растворы. Расчет рН водных растворов сильных и слабых кислот и оснований, амфолитов, буферных растворов.

**Химическое равновесие в гетерогенной системе.** Основные типы химического равновесия в гетерогенной системе: жидкость-твердая фаза (раствор-осадок), жидкость-жидкость. Константа равновесия реакции осаждения-растворения (произведение растворимости). Термодинамическая, реальная и условная константы равновесия. Условия осаждения и растворения осадков. Расчет растворимости осадков в различных условиях.

## **Коллоквиум №2.**

### **Реакции комплексообразования. Органические реагенты.**

#### **Окислительно-восстановительные реакции.**

**Комплексные соединения и органические реагенты.** Типы и свойства комплексных соединений, используемых в аналитической химии. Ступенчатые и общие константы устойчивости комплексных соединений. Кинетическая устойчивость комплексных соединений. Влияние комплексообразования на растворимость соединений и окислительно-восстановительный потенциал системы. Теоретические основы взаимодействия органических реагентов с неорганическими ионами. Функционально-аналитические группы. Теория аналогий взаимодействия ионов металлов с неорганическими реагентами типа  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$  и кислород-, азот-, серосодержащими органическими реагентами. Хелаты, внутрикомплексные соединения. Использование комплексных соединений в анализе для обнаружения, разделения, маскирования и определения ионов.

**Окислительно-восстановительные реакции.** Обратимые окислительно-восстановительные системы и их потенциалы. Равновесный электродный потенциал. Уравнение Нернста. Стандартные и формальные окислительно-восстановительные потенциалы. Влияние различных факторов на формальный потенциал: рН раствора, ионной силы раствора, процессов комплексообразования и образования осадков, концентрации комплексообразующих веществ и осадителей. Константа равновесия окислительно-восстановительных реакций и направление реакций окисления-восстановления.

## **Коллоквиум №3.**

### **Титриметрические методы анализа. Инструментальные методы анализа.**

**Титриметрические методы анализа.** Способы титрования: прямое, обратное, вытеснительное, косвенное. Кислотно-основное титрование. Требования, предъявляемые к реакциям в кислотно-основном титровании. Кривые титрования, точка эквивалентности, конечная точка титрования. Индикаторы. Первичные и вторичные стандартные растворы, рабочие растворы. Построение кривых титрования, выбор индикатора, погрешность титрования. Примеры практического применения кислотно-основного титрования - определение  $HCl$ ,  $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$ .

Требования к реакциям комплексообразования, применяемым в титриметрии. Применение аминополикарбонновых кислот. Металлохромные индикаторы и требования к ним. Построение кривых титрования.

Окислительно-восстановительное титрование. Способы фиксирования конечной точки титрования в окислительно-восстановительном титровании. Методы: перманганатометрический, иодометрический, дихроматометрический.

**Спектроскопические методы анализа.** Основные характеристики электромагнитного излучения (длина волны, частота, волновое число, интенсивность). Спектры атомов. Методы атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии. Спектры молекул. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Способы определения концентрации веществ. Спектрофотометрический и люминесцентный методы. Рентгенофлуоресцентный анализ.

**Электрохимические методы.** Электрохимическая ячейка, индикаторный электрод и электрод сравнения. Ионметрия, потенциометрическое титрование. Кулонометрия: прямая и кулонометрическое титрование; закон Фарадея. Кондуктометрия: прямая и кондуктометрическое титрование, возможности контроля в потоке.

## Литература

1. Основы аналитической химии. В 2-х тт. П/ред. Ю.А.Золотова. М.: Высш. школа, 2000 или 2004; или М.: Академия, 2010.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство. П/ред. Ю.А.Золотова. М.: Высш. школа, 2001.
3. Методы обнаружения и разделения элементов. Практическое руководство. П/ред. И.П.Алимарина. М.: МГУ, 1984.
4. Белявская Т.А. Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии. М.: МГУ, 1986.
5. Дорохова Е.Н., Николаева Е.Р., Шеховцова Т.Н. Аналитическая химия (методические указания). М.: МГУ, 1988.
6. Справочное пособие по аналитической химии. П/ред. И.П.Алимарина и Н.Н.Ушаковой. М.: МГУ, 1975.
7. Ушакова Н.Н. Курс аналитической химии для почвоведов. М.: МГУ, 1984.
8. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Мир, 1984; М.: Академсервис, 1997 или М.: Мир, 2001.

### Рейтинговая оценка

Рейтинговая оценка знаний студентов по курсу "Качественный и количественный анализ" проводится по следующим позициям:

Позиция	Баллы	Коэффициент**
Практические задачи*: 3 задачи по качественному анализу 3 задачи по количественному анализу	Всего <b>30 б</b>	x 0,6
Коллоквиумы	по 15 б Всего <b>45 б</b>	x 0,8
Рубежные контрольные работы	по 10 б Всего <b>30 б</b>	x 0,8
Домашние задания	по 4 б Всего <b>20 б</b>	x 0,8
Общая сумма баллов***	<b>125 б</b>	

\* Оцениваются подготовка, выполнение, результаты и оформление практических задач.

\*\* Оценка выставляется с коэффициентом при несвоевременном выполнении заданий, предусмотренных календарным планом, без уважительной причины.

\*\*\* Для допуска к экзамену необходимо набрать не менее **50 баллов**.

На экзамене учитывается рейтинг студента за семестр, например:

**101-125 баллов - "отлично"**

**76-100 баллов - "хорошо"**

**50-75 баллов - "удовлетворительно".**



## II. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

### 1. Аналитические реакции катионов I группы.

#### Реакции ионов калия.

1. *Гидротартрат натрия*  $NaHC_4H_4O_6$ . К 3-4 каплям раствора соли  $K^+$  в пробирке добавляют 3-4 капли раствора  $NaHC_4H_4O_6$ . Перемешивают содержимое пробирки стеклянной палочкой, если осадок не выпадает сразу - слегка потирают палочкой стенки пробирки. Белый кристаллический осадок гидротартрата калия растворим в горячей воде, в сильных кислотах, щелочах, нерастворим в уксусной кислоте.

2. *Гексанитрокобальтат натрия*  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ . К капле раствора соли  $K^+$  при pH 4-5 добавляют 1-2 капли реагента и, если осадок сразу не выпадает, дают раствору постоять или слегка нагревают на водяной бане. Выпадает ярко-желтый кристаллический осадок, растворимый в сильных кислотах, но нерастворимый в уксусной кислоте. При действии щелочей осадок разлагается с образованием темно-бурого осадка.

3. *Микрорентгенографическая реакция с гексанитрокупратом свинца*  $Na_2PbCu(NO_2)_6$ . На предметное стекло помещают каплю раствора соли  $K^+$ , рядом помещают каплю раствора  $Na_2PbCu(NO_2)_6$  ("реагент на  $K^+$ ") и соединяют капли стеклянной палочкой. Дают постоять, после чего рассматривают под микроскопом образовавшиеся кристаллы кубической формы.

4. *Окрашивание пламени*. Летучие соли  $K^+$  (например,  $KCl$ ) окрашивают пламя горелки в бледно-фиолетовый цвет. В спектрокопке прямого зрения наблюдают темно-красную линию при 769 нм. Лучше рассматривать пламя через синее стекло или раствор индиго - в этих условиях можно обнаружить калий в присутствии натрия, т.к. синее стекло или раствор индиго поглощают желтый цвет натрия.

#### Реакции ионов натрия.

1. *Антимонат калия*  $K[Sb(OH)_6]$ . К 2-3 каплям раствора соли  $Na^+$  прибавляют 2-3 капли раствора  $K[Sb(OH)_6]$  и потирают стенки пробирки стеклянной палочкой при охлаждении пробирки под струей воды. Оставляют раствор на некоторое время и убеждаются, что осадок кристаллический: закрыв пробирку резиновой пробкой, ее переворачивают. На стенках будут заметны крупные кристаллы кубической формы. Осадок разлагается под действием кислот, растворяется в щелочах. Реакция малочувствительна.

2. *Микрорентгенографическая реакция с цинкуранилацетатом*  $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ . На предметное стекло помещают каплю раствора соли  $Na^+$ , рядом помещают каплю раствора  $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$  и соединяют стеклянной

палочкой капли. Дают постоять и рассматривают образовавшиеся кристаллы под микроскопом.

3. *Окрашивание пламени.* Летучие соли  $\text{Na}^+$  (например,  $\text{NaCl}$ ) окрашивают пламя горелки в желтый цвет. В спектроскопе прямого зрения наблюдают желтую линию при 590 нм.

### **Реакции ионов аммония.**

1. *Сильные щелочи.* Реакцию выполняют в газовой камере. На предметное стекло помещают стеклянный цилиндр, внутрь которого вносят 1-2 капли раствора соли  $\text{NH}_4^+$  и 1-2 капли 2 М раствора  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ , следя за тем, чтобы раствор щелочи не попал на верхний край цилиндра. Накрывают цилиндр другим предметным стеклом, прикрепив к его внутренней стороне влажную индикаторную бумагу (универсальную индикаторную или лакмусовую) или фильтровальную бумагу, смоченную раствором  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ . Наблюдают изменение окраски индикаторной бумаги.

2. *Реагент Несслера  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ .* К 1-2 каплям раствора соли  $\text{NH}_4^+$  в пробирке прибавляют 1-2 капли реагента Несслера. Образуется оранжевый осадок.

### **Реакции ионов магния.**

1. *Сильные щелочи.* К 2 каплям раствора соли  $\text{Mg}^{2+}$  прибавляют 1-2 капли раствора  $\text{NaOH}$ . Выпадает белый аморфный осадок, растворимый в кислотах и солях аммония. Реакция может быть использована для отделения  $\text{Mg}^{2+}$  от других катионов I группы, поскольку их гидроксиды растворимы в воде.

2. *Гидрофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .* К 1-2 каплям раствора соли  $\text{Mg}^{2+}$  в пробирке прибавляют 2-3 капли 2 М раствора  $\text{HCl}$  и 1-2 капли раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . После этого прибавляют по каплям 2 М раствор  $\text{NH}_3$ , перемешивая содержимое пробирки после каждой капли, до отчетливого запаха или слабощелочной реакции по фенолфталеину (рН~9). Выпадает белый кристаллический осадок, растворимый в сильных кислотах и в уксусной кислоте.

3. *Хинализарин.* К 1-2 каплям раствора соли  $\text{Mg}^{2+}$  прибавляют каплю раствора хинализарина и 2 капли 30%-ного раствора  $\text{NaOH}$ . Образуется осадок синего цвета. Поскольку хинализарин окрашен, рекомендуется провести контрольный опыт. Для этого к 1-2 каплям воды прибавляют каплю раствора хинализарина и 2 капли 30%-ного раствора  $\text{NaOH}$ . Раствор окрашивается в фиолетовый цвет.

4. *Микрокристаллоскопическая реакция.* На предметное стекло помещают 1 каплю раствора соли  $\text{Mg}^{2+}$ , рядом наносят каплю раствора реагента - смеси  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_3$ . Стеклопалочкой соединяют капли и рассматривают образовавшиеся кристаллы под микроскопом.

## 2. Аналитические реакции катионов II группы.

### Реакции ионов бария.

1. *Дихромат калия*  $K_2Cr_2O_7$ . К 1-2 каплям раствора соли  $Ba^{2+}$  в пробирке добавляют 3-4 капли раствора  $CH_3COONa$  и 1-2 капли раствора  $K_2Cr_2O_7$ . Выпадает желтый кристаллический осадок  $BaCrO_4$ , нерастворимый в уксусной кислоте, растворимый в сильных кислотах. Реакцию применяют для отделения ионов  $Ba^{2+}$  от других катионов II группы.

2. *Серная кислота*  $H_2SO_4$ . К 1-2 каплям раствора соли  $Ba^{2+}$  добавляют 2-3 капли разбавленной серной кислоты. Выпадает белый кристаллический осадок, нерастворимый в кислотах. Для перевода  $BaSO_4$  в раствор его переводят в  $BaCO_3$ , проводя многократную обработку  $BaSO_4$  насыщенным раствором  $Na_2CO_3$ , каждый раз сливая жидкость с осадка, который затем растворяют в кислоте.

3. *Окрашивание пламени*. Летучие соли  $Ba^{2+}$  [например,  $BaCl_2$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ] окрашивают пламя горелки в желто-зеленый цвет. В спектроскопе прямого зрения наблюдают группу зеленых линий в области длин волн 510-580 нм.

### Реакции ионов кальция.

1. *Оксалат аммония*  $(NH_4)_2C_2O_4$ . К 2-3 каплям раствора соли  $Ca^{2+}$  добавляют 2-3 капли раствора  $(NH_4)_2C_2O_4$ . Выпадает белый кристаллический осадок, растворимый в сильных кислотах, но нерастворимый в уксусной кислоте.

2. *Микрокристаллоскопическая реакция*. На предметное стекло наносят каплю раствора соли  $Ca^{2+}$ , рядом помещают каплю раствора  $H_2SO_4$  (1:4). Стеклопалочкой соединяют капли, дают постоять и рассматривают образовавшиеся игольчатые кристаллы под микроскопом (главным образом по краям капли).

3. *Окрашивание пламени*. Летучие соли  $Ca^{2+}$  [ $CaCl_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ] окрашивают пламя горелки в кирпично-красный цвет. В спектроскопе прямого зрения наблюдают зеленую линию при 554 нм и красную линию при 622 нм. Линии расположены симметрично относительно линии натрия при 590 нм.

## 3. Аналитические реакции катионов III группы.

### Реакции ионов свинца.

1. *Дихромат калия*  $K_2Cr_2O_7$ . К 1-2 каплям раствора соли  $Pb^{2+}$  в пробирке добавляют 2-3 капли 2 М раствора  $CH_3COOH$ , 2-3 капли раствора  $CH_3COONa$  и 2-3 капли раствора  $K_2Cr_2O_7$ . Выпадает желтый осадок  $PbCrO_4$ . Центрифугируют, отделяют осадок от раствора и к осадку добавляют 2-3 капли 2 М раствора  $NaOH$ . Осадок растворяется. Эта реакция позволяет отличить  $PbCrO_4$  от  $BaCrO_4$ , который нерастворим в  $NaOH$ .

2. *Соляная кислота HCl*. К 3-4 каплям раствора соли  $Pb^{2+}$  в пробирке добавляют 3-4 капли разбавленной HCl. Выпадает белый осадок, растворимый в щелочах, а также в избытке HCl или хлоридов щелочных металлов.  $PbCl_2$  хорошо растворим в воде, особенно при нагревании, что используют при отделении его от AgCl и  $Hg_2Cl_2$ .

3. *Иодид калия KI*. К 1-2 каплям раствора соли  $Pb^{2+}$  в пробирке добавляют 1-2 капли раствора KI. Выпадает желтый осадок. В пробирку добавляют несколько капель воды и 2 М раствора  $CH_3COOH$ , нагревают, при этом осадок растворяется. Погружают пробирку в холодную воду и наблюдают выпадение золотистых кристаллов ("золотой дождь").

4. *Серная кислота  $H_2SO_4$* . К 2-3 каплям раствора соли  $Pb^{2+}$  добавляют 3-4 капли разбавленной  $H_2SO_4$ , выпадает белый осадок, растворимый в растворах сильных щелочей или в концентрированных растворах  $CH_3COONH_4$  или  $C_4H_4O_6(NH_4)_2$ .

#### 4. Аналитические реакции катионов IV группы.

##### Реакции ионов алюминия.

1. *Щелочи или аммиак*. К 3-4 каплям раствора соли  $Al^{3+}$  осторожно по каплям прибавляют 2 М раствор щелочи до образования белого аморфного осадка гидроксида алюминия  $Al_2O_3 \cdot mH_2O$ . При добавлении избытка щелочи осадок растворяется. Если добавить твердый  $NH_4Cl$  и нагреть, вновь образуется осадок гидроксида алюминия.

2. *Ализариновый красный*. 1). На фильтровальную наносят 1 каплю раствора соли  $Al^{3+}$ , прикасаясь к бумаге кончиком капилляра, 1 каплю ализаринового красного и обрабатывают пятно газообразным аммиаком, помещая бумагу над отверстием склянки с концентрированным раствором аммиака. Образуется фиолетовое пятно. Фиолетовый цвет представляет окраску ализарина, принимаемую им в щелочной среде. Бумагу осторожно высушивают, держа высоко над пламенем горелки. При этом аммиак улетучивается, и фиолетовая окраска ализарина переходит в желтую, не мешающую наблюдению красной окраски алюминиевого лака.

Реакция применяется для дробного обнаружения  $Al^{3+}$  в присутствии других катионов. Для этого на фильтровальную бумагу наносят каплю раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$  и только затем в центр влажного пятна помещают каплю раствора соли  $Al^{3+}$ . Мешающие реакции катионы, например,  $Fe^{3+}$ , дают малорастворимые гексацианоферраты(II) и остаются, таким образом, в центре пятна. Ионы  $Al^{3+}$ , не осаждаемые  $K_4[Fe(CN)_6]$ , диффундируют на периферию пятна, где и могут быть обнаружены по реакции с ализариновым красным в присутствии аммиака.

2). В пробирке к 1-2 каплям раствора соли  $Al^{3+}$  прибавляют 2-3 капли раствора ализарина в раствор  $NH_3$  до щелочной реакции. Содержимое пробирки нагревают на водяной бане. Выпадает красный хлопьевидный осадок.

3. *Алюминон.* К 2 каплям раствора соли  $Al^{3+}$  прибавляют 1-2 капли раствора алюминона и нагревают на водяной бане. Затем прибавляют раствор  $NH_3$  (до появления запаха) и 2-3 капли  $(NH_4)_2CO_3$ . Образуются красные хлопья алюминиевого лака.

### **Реакции ионов хрома(III).**

1. *Едкие щелочи.* К 2-3 каплям раствора соли  $Cr^{3+}$  прибавляют 2-3 капли 2 М раствора NaOH. Выпадает серо-зеленый осадок. Осадок растворим в кислотах и щелочах.

2. *Пероксид водорода  $H_2O_2$ .* К 2-3 каплям раствора соли  $Cr^{3+}$  прибавляют 4-5 капель 2 М раствора NaOH, 2-3 капли 3%-ного раствора  $H_2O_2$  и нагревают несколько минут до тех пор, пока зеленая окраска раствора не перейдет в желтую. Раствор сохраняют для дальнейших опытов (обнаружение  $CrO_4^{2-}$ ).

3. *Персульфат аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$ .* К 5-6 каплям раствора  $(NH_4)_2S_2O_8$  прибавляют по 1 капле 1 М раствора  $H_2SO_4$  и  $AgNO_3$  (катализатор). В полученную окислительную смесь вводят 2-3 капли раствора  $Cr_2(SO_4)_3$  или  $Cr(NO_3)_3$  и нагревают. Раствор окрашивается в желто-оранжевый цвет. Его сохраняют для дальнейших опытов ( $Cr_2O_7^{2-}$ ).

4. *Этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА).* К 3-4 каплям раствора соли  $Cr^{3+}$  прибавляют 3-5 капель 30%-ного раствора  $CH_3COOH$ , 12-15 капель раствора ЭДТА (избыток ЭДТА обязателен), проверяют pH раствора (pH 4-5) и нагревают на водяной бане. В присутствии  $Cr^{3+}$  появляется фиолетовое окрашивание.

### **Реакции ионов Cr(VI).**

1. *Образование надхромовой кислоты  $H_2CrO_6$ .* В пробирку помещают 5-6 капель раствора хромата, полученного ранее. Кипячением на водяной бане удаляют избыток  $H_2O_2$ , пробирку охлаждают под струей водопроводной воды. К раствору прибавляют несколько капель эфира, 1 каплю 3%-ного раствора  $H_2O_2$  и по каплям при встряхивании  $H_2SO_4$  (1:4). Образующееся пероксидное соединение хрома экстрагируется эфиром, эфирный слой окрашивается в синий цвет.

### **Реакции ионов цинка.**

1. *Едкие щелочи.* К 2-3 каплям раствора соли  $Zn^{2+}$  прибавляют 2-3 капли 2 М раствора NaOH, выпадает белый осадок, растворимый в кислотах, щелочах и солях аммония (отличие от гидроксида алюминия).

2. *Тетрароданомеркуриат аммония*  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  образует с растворами солей  $\text{Zn}^{2+}$  белый кристаллический осадок  $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ . Обычно реакцию проводят в присутствии небольшого количества соли  $\text{Co}^{2+}$ . Роль  $\text{Zn}^{2+}$  заключается в том, что образуемый им осадок  $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  ускоряет - как затравка - выпадение синего осадка  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ , который в отсутствие  $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  может не выпадать часами (образование пересыщенного раствора).

В пробирке к 1-2 каплям соли  $\text{Co}^{2+}$  прибавляют 1-2 капли воды и 3-4 капли  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ . Стенки пробирки протирают стеклянной палочкой, при этом не должен появиться синий осадок. Затем в ту же пробирку добавляют каплю раствора соли  $\text{Zn}^{2+}$  и снова протирают стенки стеклянной палочкой. При этом образуются смешанные кристаллы обоих соединений, окрашенные в бледно-голубой или темно-синий цвет, в зависимости от количества  $\text{Co}^{2+}$ .

3. *Сероводород и растворимые сульфиды*. К 1-2 каплям раствора соли  $\text{Zn}^{2+}$  прибавляют 1-2 капли сероводородной воды (или каплю  $\text{Na}_2\text{S}$ ). Выпадает белый осадок, растворимый в сильных кислотах.

4. *Микрокристаллоскопическая реакция*. На предметное стекло помещают каплю раствора соли  $\text{Zn}^{2+}$ , рядом помещают каплю реагента  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  и капли соединяют стеклянной палочкой. Рассматривают под микроскопом характерные дендриты.

## 5. Реакции катионов V группы.

### Реакции ионов железа(II).

1. *Гексацианоферрат(III) калия*  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . К 1-2 каплям раствора соли  $\text{Fe}^{2+}$  прибавляют 1-2 капли раствора реагента. Образуется темно-синий осадок ("берлинская лазурь").

### Реакции ионов железа(III).

1. *Гексацианоферрат(II) калия*  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . К 1-2 каплям раствора соли  $\text{Fe}^{3+}$  прибавляют 1-2 капли реагента. Наблюдают образование темно-синего осадка "берлинской лазури".

2. *Тиоцианат аммония (калия)*  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . К 1-2 каплям раствора соли  $\text{Fe}^{3+}$  прибавляют несколько капель раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (или  $\text{KSCN}$ ). Возникает темно-красное окрашивание.

### Реакции ионов марганца.

1. *Действие сильных окислителей*.

a). *Оксид свинца(IV)*  $\text{PbO}_2$ . В пробирку помещают немного порошка  $\text{PbO}_2$ , 4-5 капель 6 М раствора  $\text{HNO}_3$ , каплю раствора соли  $\text{Mn}^{2+}$  и нагревают. Через 1-2 мин

центрифугируют и, не отделяя осадка, рассматривают окраску раствора. Раствор окрашивается в малиново-фиолетовый цвет.

б). *Персульфат аммония*  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . К 5-6 каплям раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  прибавляют каплю 2 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1-2 капли концентрированной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (для предотвращения разложения перманганат-ионов), 1-2 капли раствора  $\text{AgNO}_3$  (катализатор) и нагревают. В нагретую окислительную смесь вносят при помощи стеклянного шпателя минимальное количество раствора соли  $\text{Mn}^{2+}$ , перемешивают и наблюдают малиново-фиолетовую окраску раствора.

в). *Висмутат натрия*  $\text{NaBiO}_3$ . К 1-2 каплям раствора соли  $\text{Mn}^{2+}$  прибавляют 3-4 капли 6 М раствора  $\text{HNO}_3$  и 5-6 капель воды, после чего вносят в раствор стеклянным шпателем немного порошка  $\text{NaBiO}_3$ . Перемешав, центрифугируют избыток реагента и наблюдают малиновое окрашивание раствора.

2. *Пиридилазонафтол (ПАН)*. К 2-3 каплям раствора соли  $\text{Mn}^{2+}$  прибавляют 5-7 капель воды, 4-5 капель 0,1%-ного этанольного раствора ПАН,  $\text{NH}_3$  до pH 10 и экстрагируют хлороформом. Органическая фаза окрашивается в красный цвет.

## 6. Реакции катионов VI группы.

### Реакции ионов кобальта.

1. *Тиоцианат аммония (калия)*  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . К 2-3 каплям раствора соли  $\text{Co}^{2+}$  прибавляют твердый  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ( $\text{KSCN}$ ), твердый  $\text{NH}_4\text{F}$  для связывания  $\text{Fe}^{3+}$  в устойчивый бесцветный комплекс, 5-7 капель изоамилового спирта и встряхивают. Слой изоамилового спирта окрашивается в синий цвет.

2. *Аммиак*  $\text{NH}_3$ . К 1-2 каплям раствора соли  $\text{Co}^{2+}$  прибавляют 3-4 капли раствора  $\text{NH}_3$ . Выпадает синий осадок основной соли кобальта, который при большом избытке  $\text{NH}_3$  растворяется с образованием комплексного соединения грязно-желтого цвета.

3. *Гидроксид натрия*  $\text{NaOH}$ . К 2-3 каплям раствора соли  $\text{Co}^{2+}$  прибавляют 2-3 капли 2 М большого избытка раствора  $\text{NaOH}$ , выпадает синий осадок. Осадок растворяется в минеральных кислотах.

4. *Микрокристаллоскопическая реакция*. На предметное стекло помещают каплю раствора соли  $\text{Co}^{2+}$ , рядом помещают каплю раствора реагента  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ , соединяют капли стеклянной палочкой и рассматривают образовавшиеся ярко-синие кристаллы под микроскопом.

### Реакции ионов никеля.

1. *Диметилглиоксим*. В пробирке к 1-2 каплям раствора соли  $\text{Ni}^{2+}$  прибавляют 1-2 капли раствора диметилглиоксима и 1-2 капли 2 М  $\text{NH}_3$ . Выпадает характерный ало-красный осадок.

2. Аммиак  $\text{NH}_3$ . К 1-2 каплям раствора соли  $\text{Ni}^{2+}$  в пробирке по каплям прибавляют раствор  $\text{NH}_3$  до образования раствора синего цвета.

3. Гидроксид натрия  $\text{NaOH}$ . К 2-3 каплям раствора соли  $\text{Ni}^{2+}$  прибавляют 2-3 капли 2 М раствора  $\text{NaOH}$ , выпадает зеленый осадок, растворимый в кислотах.

#### **Реакции ионов меди.**

1. Аммиак  $\text{NH}_3$ . К 1-2 каплям раствора соли  $\text{Cu}^{2+}$  прибавляют по каплям раствор  $\text{NH}_3$ . Выпадает зеленый осадок основной соли переменного состава, легко растворимый в избытке  $\text{NH}_3$  с образованием комплексного соединения синего цвета.

2. Гексацианоферрат(II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . К 1-2 каплям раствора соли  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{pH} < 7$ ) прибавляют 1-2 капли раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Выпадает красно-бурый осадок.

3. Иодид калия  $\text{KI}$ . К 2-3 каплям раствора соли  $\text{Cu}^{2+}$  прибавляют 1 каплю 1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5-6 капель 5%-ного раствора  $\text{KI}$ , выпадает белый осадок. Вследствие выделения иода суспензия имеет желтую окраску.

#### **Реакции ионов кадмия.**

1. Сероводород или сульфид натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ . К 1-2 каплям раствора соли  $\text{Cd}^{2+}$  прибавляют 1 каплю раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ , выпадает желтый осадок.

2. Дифенилкарбазид. На фильтровальную бумагу наносят 1 каплю насыщенного раствора дифенилкарбазида, каплю раствора соли  $\text{Cd}^{2+}$  и держат ее 2-3 мин над концентрированным раствором  $\text{NH}_3$ . Появляется сине-фиолетовое окрашивание. В присутствии мешающих ионов к этанольному раствору дифенилкарбазида предварительно добавляют твердые  $\text{KSCN}$  и  $\text{KI}$ .

## **7. Реакции анионов**

#### **Реакции сульфат-ионов.**

1. Хлорид бария  $\text{BaCl}_2$ . К 1-2 каплям раствора  $\text{SO}_4^{2-}$  прибавляют 2-3 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ . Выпадает белый кристаллический осадок, нерастворимый в кислотах. Этим осадок  $\text{BaSO}_4$  отличается от солей  $\text{Ba}^{2+}$  со всеми другими анионами, чем и пользуются при обнаружении  $\text{SO}_4^{2-}$ .

#### **Реакции карбонат-ионов.**

1. Кислоты. Реакции проводят в приборе для обнаружения газов. В пробирку помещают немного карбоната (сухой препарат) или 5-6 капель раствора  $\text{CaCO}_3$ , приливают 5-6 капель 2 М раствора  $\text{HCl}$ . Закрывают пробкой с газоотводной



трубкой, второй конец которой опущен в пробирку с известковой водой [насыщенный раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] и наблюдают помутнение известковой воды.

### **Реакции хлорид-ионов.**

1. *Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$* . К 2-3 каплям раствора  $\text{Cl}^-$  прибавляют 2-3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ . Выпадает белый творожистый осадок.  $\text{AgCl}$  нерастворим в  $\text{HNO}_3$ ; легко растворяется при действии веществ, способных связывать  $\text{Ag}^+$  в комплекс, например,  $\text{NH}_3$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (отличие от  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ );  $\text{KCN}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

### **Реакции нитрат-ионов.**

1. *Сульфат железа(II)  $\text{FeSO}_4$* . В каплю исследуемого раствора  $\text{NO}_3^-$ , помещенную на капельную пластинку или на часовое стекло, вносят небольшой кристалл  $\text{FeSO}_4$ , прибавляют каплю концентрированного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , вокруг кристалла появляется бурое кольцо.

2. *Алюминий или цинк*. В пробирку с 3-4 каплями раствора  $\text{NO}_3^-$  прибавляют 3-4 капли 2 М раствора  $\text{NaOH}$  и вносят 1-2 кусочка металлического алюминия или цинка. Пробирку закрывают не очень плотно ватой, поверх которой помещают влажную красную лакмусовую бумагу и нагревают на водяной бане. Лакмусовая бумага синееет.

3. *Дифениламин  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$* . На тщательно вымытое и досуха вытертое часовое стекло или в фарфоровую чашечку помещают 2-3 капли раствора дифениламина в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (Если раствор синееет, стекло или чашечка были недостаточно чистыми). Вносят туда же на кончике чистой стеклянной палочки очень немного исследуемого раствора  $\text{NO}_3^-$  и перемешивают. Появляется интенсивно-синяя окраска.

### **Реакции фосфат-ионов.**

1. Молибденовая жидкость (раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  в  $\text{HNO}_3$ ). К 1-2 каплям раствора  $\text{PO}_4^{3-}$  прибавляют 8-10 капель молибденовой жидкости и слегка нагревают до 40-50°C. Выпадает желтый кристаллический осадок, нерастворимый в  $\text{HNO}_3$ , легко растворимый в едких щелочах и  $\text{NH}_3$ .

## **8. Методы разделения элементов. Бумажная хроматография.**

Хроматография – метод разделения, идентификации и определения веществ, основанный на многократном перераспределении компонентов между неподвижной и подвижной фазами. Одним из вариантов метода является восходящая бумажная (плоскостная, планарная) хроматография, где в роли

неподвижной фазы выступает специальная хроматографическая бумага, импрегнированная (пропитанная) различными реагентами. Введение подвижной фазы происходит за счет погружения полоски бумаги в сосуд с подвижной фазой; при этом не требуется какая-либо дополнительная аппаратура. Подвижная фаза (водно-органическая смесь) поднимается вверх по полоске хроматографической бумаги вверх под действием капиллярных сил. Роль подвижной фазы состоит и в переносе (элюировании) разделяемых компонентов, и в переводе их в определенные формы, отличающиеся коэффициентами распределения. Бумажная хроматография проста в выполнении, достаточно экспрессна, а результаты разделения и идентификации компонентов весьма наглядны.

Качественный анализ (идентификация) разделенных компонентов в варианте планарной хроматографии основана на расчете величины  $R_f$ , характеризующей удерживание компонента:

$$R_f = l / L$$

где  $l$  – расстояние, пройденное компонентом от линии старта;  $L$  – расстояние, пройденное подвижной фазой (т.е. расстояние от линии старта до линии фронта растворителя). На величину  $R_f$  в первую очередь влияют природа вещества и состав подвижной фазы; в меньшей степени - тип хроматографической бумаги (плотность, толщина, пористость бумаги, расположение волокон), температура, в отдельных случаях – время хроматографирования и т.д. Разделение двух компонентов возможно, когда для соседних зон величина  $\Delta R_f \geq 0,1$ . Для расчета  $R_f$  выбирают точку в центре хроматографической зоны.

### **8.1. Задача: Разделение и обнаружение катионов методом восходящей бумажной хроматографии.**

Метод бумажной хроматографии успешно можно применять для разделения и обнаружения катионов металлов в следующих сочетаниях:

- 1).  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ;
- 2).  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ;
- 3).  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ;
- 4).  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ;
- 5).  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ;
- 6).  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ;
- 7).  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ;
- 8).  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ;
- 9).  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$
- 10).  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и т.д.

Исследуемые смеси катионов готовят из растворов соответствующих солей в отношении 1:1:1. Желательно, чтобы анионы выбранных солей при этом имели ту

же природу, что и анион кислоты, входящей в состав подвижной фазы, иначе хроматографические зоны могут размываться на полоске бумаги. Подвижную фазу (8% конц. HCl, 87% ацетона, 5% воды) заранее готовит лаборант и помещает ее в закрытые цилиндры – хроматографические камеры для насыщения атмосферы парами водно-органической смеси.

На расстоянии 2 см от края бумажной полоски проводят простым карандашом линию старта. Ни в коем случае не наносите линию старта шариковой или особенно гелевой ручкой (почему?). С помощью тонкого капилляра наносят на в середине линии каплю исследуемого раствора так, чтобы диаметр пятна был не более 3-4 мм. Чем меньше диаметр пятна, тем четче получатся хроматографические зоны разделенных компонентов. Чтобы капля раствора не расплывалась на бумаге, надо не капать раствор из капилляра, а прижимать капилляр к бумаге, держа его строго вертикально. Пятно высушивают над плиткой или песчаной баней и снова наносят пробу в то же место на полоске бумаги, эту операцию повторяют 2-3 раза. Полоску хроматографической бумаги с нанесенной пробой исследуемого раствора помещают в цилиндр так, чтобы край бумаги опускался в подвижную фазу не более чем на 5-7 мм. Пятно с пробой ни в коем случае не должно погружаться в подвижную фазу! Полоска должна висеть ровно, не сгибаясь и не касаясь внутренних стенок цилиндра. После того, как фронт растворителя поднимется на 8-10 см от линии старта, полоску бумаги вынимают из цилиндра. Процесс хроматографирования обычно занимает до 1,5 - 2 часов. Карандашом отмечают фронт растворителя, высушивают полоску над плиткой или песчаной баней. Измеряют расстояние  $L$  от линии старта до линии фронта растворителя и с учетом табличных значений  $R_f$  (табл. 8.1.1) находят, на какой высоте  $l$  должны находиться центры хроматографических зон соответствующих катионов из смеси.

**Таблица 8.1.1.** Величины  $R_f$  для некоторых катионов

Катион	$R_f$	Катион	$R_f$
Cr <sup>3+</sup>	0,03	Cu <sup>2+</sup>	0,70
Ni <sup>2+</sup>	0,13	Zn <sup>2+</sup>	0,94
Al <sup>3+</sup>	0,15	Cd <sup>2+</sup>	1,0
Mn <sup>2+</sup>	0,25	Fe <sup>3+</sup>	1,0
Co <sup>2+</sup>	0,54		

Многие катионы образуют неокрашенные зоны, поэтому для их обнаружения хроматограмму обрабатывают реагентами-проявителями (табл. 8.1.2).

**Таблица 8.1.2.** Реагенты-проявители для обнаружения катионов на хроматограмме

Катион	Реагент-проявитель	Цвет зоны
--------	--------------------	-----------

$\text{Cr}^{3+}$	2 М р-р NaOH, 3%-ный р-р $\text{H}_2\text{O}_2$ , бензидин	синий
$\text{Ni}^{2+}$	диметилглиоксим, пары конц. $\text{NH}_3$	красный
$\text{Al}^{3+}$	ализарин, пары конц. $\text{NH}_3$	красно-розовый
$\text{Mn}^{2+}$	бензидин, 2 М раствор NaOH	синий
$\text{Co}^{2+}$	насыщенный р-р KSCN или $\text{NH}_4\text{SCN}$	голубой
$\text{Cu}^{2+}$	раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	коричневый (бурый)
$\text{Zn}^{2+}$	дитизон в $\text{CCl}_4$	красно-оранжевый
$\text{Cd}^{2+}$	раствор $\text{Na}_2\text{S}$	желтый
$\text{Fe}^{3+}$	раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	

Примечания. 1. Для обнаружения марганца(II) соответствующий участок на полоске бумаги обрабатывают 2 М раствором NaOH, что приводит к образованию  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , быстро окисляющегося кислородом на воздухе до  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ . Затем действуют раствором бензидина, бензидин при взаимодействии с  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  окисляется, и пятно синее.

2. При обнаружении кобальта(II) надо учесть, что комплекс  $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$  неустойчив, поэтому следует обрабатывать хроматографическую зону большим избытком насыщенного раствора KSCN или  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и ацетоном.

3. Для обнаружения хрома(III) его сначала окисляют до Cr(VI), обрабатывая приготовленной смесью (1:1) 2 М раствора NaOH и 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Затем прибавляют каплю раствора бензидина, бензидин окисляется, и пятно синее.

### III. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Определение количества вещества основано на физическом измерении какого-либо физического или химического свойства этого вещества, являющегося функцией его массы или концентрации. Существует много методов количественного анализа. Их можно подразделить на две группы:

- 1) методы, основанные на непосредственном измерении массы определяемого вещества, то есть основанные на непосредственном взвешивании на весах;
- 2) косвенные методы определения массы, основанные на измерении тех или иных свойств, связанных с массой определяемого компонента.

В зависимости от измеряемых свойств методы количественного анализа подразделяют на химические, физико-химические и физические. К химическим методам относят гравиметрию и титриметрию с визуальной индикацией конечной точки титрования.

#### 1. Титриметрические методы

В титриметрическом анализе количество химических веществ определяют чаще всего путем точного измерения объемов растворов двух веществ, вступающих между собой в определенную реакцию. В отличие от гравиметрии реагент берут в количестве, эквивалентном определяемому веществу. Методы титриметрического анализа можно классифицировать по характеру химической реакции, лежащей в основе определения веществ. Эти реакции относятся к различным типам - реакциям соединения ионов и реакциям окисления-восстановления. В соответствии с этим титриметрические определения подразделяют на следующие основные методы: метод кислотно-основного титрования, методы комплексометрического и осадительного титрования, методы окислительно-восстановительного титрования.

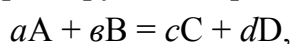
### Некоторые общие указания к работе

1. После того, как бюретки или пипетки будут тщательно вымыты, перед наполнением их следует ополоснуть (2-3 раза по 5 мл) тем раствором, которым их будут наполнять.
2. Титровать каждый раствор следует не менее трех раз; разброс результатов трех титрований не должен превышать 0,1 мл. Такие результаты называются сходящимися.
3. При определении объема капли бюретки наполняют ее до нуля дистиллированной водой, выпускают 100 капель (капли должны капать равномерно со скоростью 2 - 3 в секунду) и замечают на бюретке объем (отсчет проводят не ранее, чем через 30 с после выливания воды). Полученный объем делят на 100. Определение повторяют не менее трех раз, каждый раз вычисляя объем капли до 0,001 мл. Расхождения между тремя определениями не должны превышать 0,01 мл.

### Расчеты в титриметрическом анализе

Вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах ( $n_1 = n_2$ ).

Эквивалент - условная или реальная частица, которая может присоединять, высвобождать, замещать один протон в кислотно-основных реакциях или быть эквивалентна одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. Если определяемое вещество А реагирует с титрантом В по уравнению:



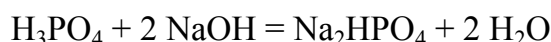
то из этого уравнения следует, что одна частица А эквивалентна  $b/a$  частицам вещества В. Отношение  $b/a$  называют фактором эквивалентности и обозначают  $f_{\text{экв}}$ .

Например, для кислотно-основной реакции



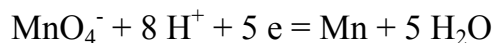
$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,$$

а для реакции:



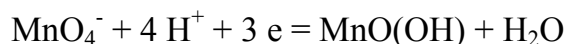
$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2.$$

В окислительно-восстановительной полуреакции:



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{K MnO}_4) = 1/5,$$

но в полуреакции:



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{K MnO}_4) = 1/3.$$

Молекулярной массой эквивалента вещества называют массу одного моля эквивалента этого вещества, которая равна произведению фактора эквивалентности на молекулярную массу вещества. Так как число эквивалентов веществ, вступающих к реакцию, равно  $n = cV \times 10^{-3}$ , где  $c$  - молярная концентрация, а  $V$  - объем, то для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо равенство:

$$c_1 V_1 = c_2 V_2.$$

Если молярная концентрация одного вещества известна, то, измеряя объемы реагирующих веществ, можно рассчитать неизвестную концентрацию второго вещества.

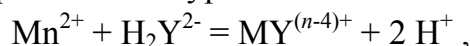
Молярная концентрация  $c$  - отношение числа молей растворенного вещества к объему. Например,  $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$  моль/л или  $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$  М; это означает, что в 1 л раствора содержится  $6,02 \cdot 10^{23} \times 0,1$  условных частиц  $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$  или в 1 л растворено 4,9 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Например, раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  стандартизовали по 0,1280 М раствору  $\text{HCl}$ . Для титрования 46,25 мл раствора кислоты потребовалось 31,76 мл раствора основания. Следовательно,

$$c(1/2 \text{Ba}(\text{OH})_2) = (46,25 \times 0,1280) / 31,76 = 0,1864 \text{ М}$$

$$\text{и } m = c \times M \times f_{\text{ЭКВ}} = 0,1864 \times 171,34 \times 1/2 = 15,97 \text{ г/л.}$$

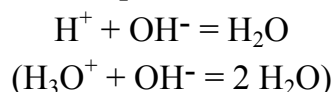
В реакциях комплексообразования для вещества довольно трудно определить понятие "молекулярная масса эквивалента". В данном случае обычно исходят из стехиометрии реакции. Например, в комплексонометрии независимо от заряда катиона реакции протекают по уравнению



то есть с образованием комплексов состава 1:1. Поэтому для компонентов, участвующих в данной реакции, молекулярные массы эквивалентов равны молекулярным массам.

## 1.1. Кислотно-основное титрование

К методу кислотно-основного титрования относят все титриметрические определения, в основе которых лежит реакция :



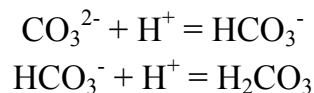
При помощи этого метода определяют кислоты, основания, некоторые соли; азот, серу в органических соединениях и т.д.

### Приготовление первичного стандартного раствора (0,1000 М Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) и рабочих растворов (0,1 М HCl и 0,1 М NaOH)

Рассчитывают навеску Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с точностью до 0,0001 г для приготовления 250 мл 0,1000 М раствора. На технических весах в весовом стаканчике взвешивают близкое к рассчитанному количество Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и уточняют массу стаканчика с навеской на аналитических весах. Через сухую воронку переносят Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в мерную колбу емк. 250 мл, а стаканчик взвешивают на аналитических весах и навеску находят по разности. Воронку промывают дистиллированной водой, растворяют соду в небольшом количестве дистиллированной воды, после чего доводят раствор до метки и тщательно перемешивают. Рабочие растворы - 0,1 М HCl и 0,1 М NaOH - готовят в бутылках, содержащих 2 л дистиллированной воды, внося с помощью мерного цилиндра рассчитанные количества конц.HCl (пл. 1,19) и 2 М раствора NaOH соответственно. Растворы тщательно перемешивают, закрывают бутылки сифонами и приклеивают этикетку. В случае раствора NaOH сифон закрывают хлоридкальциевой трубкой.

### Стандартизация соляной кислоты по карбонату натрия

Ион CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> является основанием, способным последовательно присоединять протоны:



Титровать кислотой можно либо до образования в растворе HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (NaHCO<sub>3</sub>), либо до H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. В первом случае оттитровывают половину карбоната натрия, во втором - весь карбонат натрия. Естественно, что если титруют до NaHCO<sub>3</sub> (рН этого раствора равен 8,34, поэтому титрование проводят в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора), то для расчета количества Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в исследуемом растворе нужно удвоить число миллилитров соляной кислоты, пошедшей на титрование.

Если титруют до  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (рН раствора равен 4,25), то, применяя в качестве индикатора метиловый оранжевый, оттитровывают весь карбонат натрия

*Реагенты*

Соляная кислота,  $\text{HCl}$ , 0,1 М раствор.

Карбонат натрия,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,1000 М ( $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) раствор.

Индикатор метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.

**Выполнение определения.** В бюретку наливают раствор соляной кислоты. Отбирают пипеткой 10 мл раствора карбоната натрия, переносят в коническую колбу для титрования емк. 100 мл, добавляют 20 мл дистиллированной воды и 1 каплю метилового оранжевого и титруют соляной кислотой до изменения окраски раствора из желтой в оранжевую.

При титровании с метиловым оранжевым удобно пользоваться свидетелем, то есть раствором, который имеет окраску, до которой следует титровать исследуемый раствор. Для приготовления свидетеля в коническую колбу для титрования емк. 100 мл вносят мерным цилиндром 40 мл дистиллированной воды, одну каплю метилового оранжевого и 1 - 2 капли 0,1 М раствора кислоты до появления оранжевой окраски.

### **Стандартизация раствора гидроксида натрия по соляной кислоте**

Благодаря большому скачку рН на кривой титрования и тому, что точка эквивалентности соответствует рН 7, сильные кислоты можно титровать сильными основаниями с индикаторами, значения рТ которых лежат как при рН < 7, так и при рН > 7.

*Реагенты*

Соляная кислота,  $\text{HCl}$ , 0,1 М раствор.

Гидроксид натрия,  $\text{NaOH}$ , 0,1 М раствор .

Индикаторы: метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор; или фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

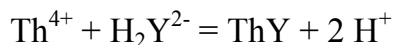
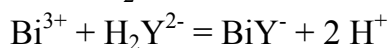
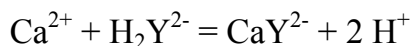
**Выполнение определения.** 1. *Титрование с метиловым оранжевым.* В тщательно вымытую и затем ополоснутую раствором гидроксида натрия бюретку наливают раствор гидроксида натрия и закрывают бюретку хлоридкальциевой трубкой. Ополоснув пипетку раствором соляной кислоты, отбирают пипеткой 10 мл этого раствора и переносят в коническую колбу для титрования емк. 100 мл, добавляют сюда же мерным цилиндром 20 мл дистиллированной воды, 1 каплю метилового оранжевого и титруют раствором гидроксида натрия до изменения окраски раствора из красной через оранжевую в чисто-желтую. Титруют не менее





приготовления раствора ЭДТА используют коммерческий препарат, а затем раствор стандартизуют. Можно также использовать фиксанал ЭДТА.

Реакции взаимодействия катионов с различным зарядом с ЭДТА в растворе можно представить уравнениями:



Видно, что независимо от заряда катиона образуются комплексы с соотношением компонентов 1:1. Следовательно, молекулярная масса эквивалента ЭДТА и определяемого иона металла равны их молекулярным массам. Степень протекания реакции зависит от pH и константы устойчивости комплексоновата. Катионы, образующие устойчивые комплексоноваты, например, Fe(III), могут быть оттитрованы в кислых растворах. Ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и другие, образующие сравнительно менее устойчивые комплексоноваты, титруют при pH 9 и выше.

Конечную точку титрования определяют с помощью металлоиндикаторов - хромофорных органических веществ, образующих с ионами металлов интенсивно окрашенные комплексы.

### **Определение кальция и магния при совместном присутствии**

Константы устойчивости комплексоноватов кальция и магния различаются на 2 порядка (логарифмы констант устойчивости  $\lg\beta$  равны 10,7 и 8,7 для кальция и магния соответственно при 20° С и ионной силе 0,1). Поэтому эти ионы нельзя оттитровать отдельно, используя только различие в константах устойчивости комплексоноватов. При  $\text{pH}_{\text{опт}} \sim 9 - 10$  в качестве металлоиндикатора используют эриохромовый черный Т. При этих условиях определяют сумму кальция и магния. В другой аликвотной части создают  $\text{pH} > 12$ , вводя NaOH, при этом магний осаждается в виде гидроксида, его не отфильтровывают, и в растворе определяют комплексонометрически кальций в присутствии мурексида, флуорексона или кальциона, являющихся металлоиндикаторами на кальций. Магний определяют по разности.

Метод пригоден для определения жесткости воды. Следы тяжелых металлов титруются совместно с кальцием и магнием; поэтому их маскируют перед титрованием цианидом калия или осаждают сульфидом натрия либо диэтилдитиокарбаминатом натрия. Практически все ионы, присутствующие в воде, можно замаскировать цианидом калия и триэтаноломином; не маскируются щелочные металлы, кальций и магний.

1,0 мл 0,0100 М раствора ЭДТА эквивалентен содержанию 0,408 мг Ca; 0,561 мг CaO; 0,243 мг Mg; 0,403 мг MgO.

*Реагенты*

ЭДТА, 0,05 М раствор.

Аммиачный буферный раствор с рН 10 (67 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 570 мл 25%-ного  $\text{NH}_3$  в 1 л раствора).

NaOH или KOH, 2 М растворы.

Металлоиндикаторы: эриохромовый черный Т; мурексид (вместо мурексида можно использовать флуорексон или кальцион), (индикаторы приготовлены в смеси с хлоридом натрия в соотношении 1:100).

**Выполнение определения.** 1. *Определение суммы кальция и магния.* Отбирают пипеткой 10 мл анализируемого раствора из мерной колбы емк.100 мл в коническую колбу для титрования емк.100 мл, прибавляют 2 - 3 мл буферного раствора с рН 10, 15 мл воды, перемешивают и прибавляют на кончике шпателя 20 - 30 мг смеси эриохромового черного Т и хлорида натрия. Перемешивают до полного растворения индикаторной смеси и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из винно-красной в синюю.

2. *Определение кальция.* Отбирают пипеткой 10 мл анализируемого раствора в коническую колбу емк.100 мл, прибавляют 2 - 3 мл растворов NaOH или KOH, разбавляют водой примерно до 25 мл, вводят 20 - 30 мг индикаторных смесей мурексида, флуорексона или кальциона с хлоридом натрия и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от одной капли раствора ЭДТА.

Изменение окраски в конечной точке титрования зависит от выбранного металлоиндикатора. При использовании мурексида окраска изменяется из розовой в лилово-фиолетовую; при использовании флуорексона - из желтой с зеленой флуоресценцией в бесцветную или розоватую с резким уменьшением интенсивности флуоресценции; при использовании кальциона - из бледно-желтой в оранжевую. В последнем случае щелочную среду создают только 2 М раствором KOH.

3. *Определение магния.* Объем титранта, израсходованный на титрование магния, вычисляют по разности объемов ЭДТА, пошедшей на титрование при рН 10 и при рН 12.

Содержание CaO и MgO в растворе рассчитывают по формулам:

$$m_{\text{CaO}} = \frac{c_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}}^a M_{\text{CaO}} V_{\text{к}}}{V_{\text{алик}} \cdot 1000}, \quad \Gamma;$$

$$m_{\text{MgO}} = \frac{c_{\text{EDTA}} (V_{\text{EDTA}}^a - V_{\text{EDTA}}^b) M_{\text{MgO}} V_{\text{к}}}{V_{\text{алик}} \cdot 1000}, \quad \Gamma,$$

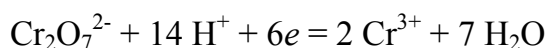
где  $V^a$  – объем титранта (ЭДТА), идущего на титрование суммы кальция и магния с индикатором эриохромовым черным Т;  $V^b$  – объем титранта, идущего на титрование кальция с индикатором – мурексидом (флуорексоном или кальционом).

### 1.3. Окислительно-восстановительное титрование

Используемые методы основаны на реакциях окисления-восстановления. Их называют обычно по применяемому титранту, например, дихроматометрия, иодометрия, перманганатометрия, броматометрия. В этих методах в качестве титрованных растворов применяют соответственно  $K_2Cr_2O_7$ ,  $I_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $KBrO_3$  и т.п.

#### 1.3.1. Дихроматометрия

В дихроматометрии первичным стандартом является дихромат калия. Его можно приготовить по точной навеске, так как он легко очищается перекристаллизацией из водного раствора и долго сохраняет концентрацию постоянной. В кислой среде дихромат является сильным окислителем и применяется для определения восстановителей, сам он восстанавливается до хрома(III):

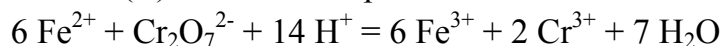


$$E^0(Cr_2O_7^{2-}/2 Cr^{3+}) = 1,33 \text{ В}$$

При титровании дихроматом калия применяют окислительно-восстановительные индикаторы - дифениламин, дифенилбензидин и т.п.

#### Определение железа(II)

Титрование железа(II) основано на реакции:



В процессе титрования повышается концентрация ионов железа(III) и потенциал системы  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  возрастает, что приводит к преждевременному окислению индикатора дифениламина. Если прибавить к титруемому раствору фосфорную кислоту, то окраска индикатора резко изменяется в конечной точке титрования. Фосфорная кислота понижает окислительно-восстановительный потенциал системы  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , образуя устойчивый комплекс с ионами железа(III).

Растворы солей железа(II) часто содержат ионы железа(III), поэтому перед титрованием ионы железа(III) необходимо восстановить. Для восстановления применяют металлы (цинк, кадмий и др.),  $SnCl_2$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$  и другие восстановители.

#### Реагенты

Дихромат калия,  $K_2Cr_2O_7$ , 0,0500 М (1/6  $K_2Cr_2O_7$ ) раствор.

Соляная кислота,  $HCl$ , концентрированная с пл. 1,17.

Серная кислота,  $H_2SO_4$ , концентрированная с пл. 1,84.

Фосфорная кислота,  $H_3PO_4$ , концентрированная с пл. 1,7.

Цинк металлический, гранулированный.

Индикатор дифениламин, 1%-ный раствор в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Выполнение определения (с восстановлением).** Аликвотную часть раствора 10 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования емк. 100 мл, добавляют 5 мл конц.  $\text{HCl}$ . Закрывают колбу маленькой воронкой или часовым стеклом, вносят 3 - 4 гранулы металлического цинка и нагревают на песочной бане (реакция должна идти не очень бурно) до обесцвечивания раствора и полного растворения цинка. Охлаждают под струей холодной воды, добавляют 3 - 4 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , охлаждают, добавляют 5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 15 - 20 мл дистиллированной воды, 2 капли раствора дифениламина и титруют раствором дихромата калия до появления синей окраски.

**Выполнение определения (без восстановления).** Аликвотную часть раствора 10 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования емк. 100 мл, добавляют 3 - 4 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , добавляют 5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 15 - 20 мл дистиллированной воды, 2 капли раствора дифениламина и титруют раствором дихромата калия до появления синей окраски.

Находят содержание  $\text{FeSO}_4$  по формуле:

$$m_{\text{FeSO}_4} = \frac{c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} M_{\text{FeSO}_4} V_{\text{к}}}{V_{\text{алик}} \cdot 1000}, \quad \text{г.}$$

### 1.3.2. Перманганатометрия

В сильноокислой среде перманганат-ионы обладают высоким окислительно-восстановительным потенциалом, восстанавливаясь до  $\text{Mn}^{2+}$ , и их применяют для определения многих восстановителей:



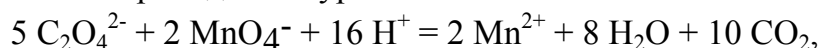
$E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В.}$

При титровании перманганатом, как правило, не применяют индикаторы, так как реагент сам окрашен и является чувствительным индикатором: 0,1 мл 0,01 М раствора  $\text{KMnO}_4$  окрашивает 100 мл воды в бледно-розовый цвет.

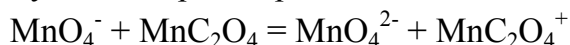
Стандартный раствор  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  готовят либо по навеске (точность до 0,0001 г), либо из фиксанала. Рабочий раствор  $\text{KMnO}_4$  готовят в бутылки, содержащей 2 л дистиллированной воды, разбавлением рассчитанного количества 1 М раствора; полученный раствор тщательно перемешивают и закрывают сифоном с хлоридкальциевой трубкой.

### Стандартизация раствора перманганата калия по оксалату натрия

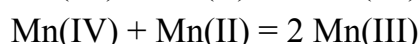
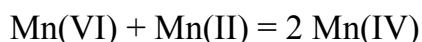
Реакция между оксалат-ионами и перманганат-ионами протекает сложно и не описывается часто приводимым уравнением:



хотя исходные и конечные продукты соответствуют приведенным в написанном уравнении. В действительности реакция протекает в несколько стадий, и для ее начала необходимо присутствие в растворе хотя бы следов  $\text{Mn}^{2+}$ :



Манганат-ион в кислом растворе быстро диспропорционирует:



Марганец(III) образует оксалатные комплексы состава  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{(3-2n)+}$ , где  $n = 1, 2, 3$ ; они медленно разлагаются с образованием  $\text{Mn(II)}$  и  $\text{CO}_2$ . Таким образом, пока в растворе не накопится в достаточных концентрациях марганец(II), реакция между  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  протекает очень медленно. Когда же концентрация марганца(II) достигает определенной величины, реакция начинает протекать с большой скоростью.

#### *Реагенты*

Перманганат калия,  $\text{KMnO}_4$ , 0,05 М (1/5  $\text{KMnO}_4$ ) раствор.

Серная кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 М раствор.

Оксалат натрия,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 0,0500 М (1/2  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) раствор.

**Выполнение определения.** В колбу для титрования емк. 100 мл наливают 20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают до 80 - 90<sup>0</sup>С. В горячий раствор пипеткой вносят 10 мл раствора оксалата натрия и титруют раствором перманганата, причем в начале титрования следующую каплю раствора  $\text{KMnO}_4$  прибавляют лишь после того, как совершенно исчезла окраска от предыдущей капли. Затем, увеличив скорость титрования, титруют до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

### **Перманганатометрическое определение окисляемости воды (или водной вытяжки из почвы)**

Окисляемость воды или почвы обусловлена присутствием воднорастворимых органических веществ, способных к окислению. Окисляемость воды или водной вытяжки из почв определяют косвенным окислительно-восстановительным титрованием, для чего оттитровывают избыток окислителя, непрореагировавшего с органическими веществами. Так, органические вещества окисляют перманганатом в кислой среде, избыток перманганата вводят в реакцию с оксалатом натрия, а его избыток оттитровывают перманганатом калия. Заметное

выделение оксида марганца(IV) мешает непосредственному оттитровыванию избытка перманганата точным объемом оксалата натрия.



*Реагенты*

Перманганат калия,  $\text{KMnO}_4$ , 0,05 М (1/5  $\text{KMnO}_4$ ) раствор.

Оксалат натрия,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 0,0500 М (1/2  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) раствор.

Серная кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 М раствор.

**Выполнение определения.** Аликвотную часть анализируемого раствора (10 мл) переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 20 мл серной кислоты, нагревают до 70-80<sup>0</sup>С и из бюретки вводят 10 мл стандартного раствора  $\text{KMnO}_4$ . Раствор должен при этом оставаться окрашенным. Если раствор обесцветился, следует добавить еще 5 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ . В нагретый раствор прибавляют пипетку стандартного раствора и сразу после исчезновения окраски титруют раствором  $\text{KMnO}_4$  до бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Окисляемость, выраженную в моль (или ммоль) эквивалентов восстановителей, рассчитывают по формуле:

$$n_{\text{ок}} = (V_1 + V_2)c_1 - V_3c_2$$

где  $c_1$  - концентрация раствора 1/5  $\text{KMnO}_4$ , М

$c_2$  - концентрация раствора 1/2  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , М

$V_1$  - объем раствора  $\text{KMnO}_4$ , добавленный к аликвотной части, мл,

$V_2$  - объем раствора  $\text{KMnO}_4$ , пошедшего на титрование избытка  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , мл,

$V_3$  - объем добавленного стандартного раствора  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , мл.

Иногда окисляемость выражают в углеродных единицах:  $3n(\text{моль})/1000$  (г).

## 2. Инструментальные методы. Спектроскопические методы анализа.

Спектроскопические методы анализа основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом – испускании (эмиссии), поглощении (абсорбции) и рассеянии. В зависимости от состояния частиц вещества выделяют атомную и молекулярную спектроскопию. Спектроскопические методы охватывают различные диапазоны электромагнитного спектра – от рентгеновской области (короткие волны) до области радиоволн (длинные волны); наибольшее значение для решения аналитических задач имеют видимая, ближняя УФ- и рентгеновская область. В настоящем пособии представлены задачи по атомно-эмиссионной спектроскопии (эмиссионной фотометрии пламени), молекулярной абсорбционной спектроскопии (спектрофотометрии) и рентгенофлуоресцентному анализу почв. Изложены теоретические основы рентгенофлуоресцентного анализа, поскольку в рамках лекционного курса студенты только знакомятся с методом РФА.

## 2.1. Эмиссионная фотометрия пламени.

### Определение калия и натрия при совместном присутствии методом градуировочного графика

Серийные приборы для атомно-эмиссионного анализа включают основные узлы – атомизатор, в котором происходит атомизация вещества и возбуждение спектральных линий; монохроматор, выделяющий узкую спектральную полосу и тем самым отсекающий "лишние" спектральные линии, детектор – фотоэлектрический преобразователь или фоточувствительный материал (фотопластинка), возможна и визуальная индикация; регистрирующее устройство. Наиболее важным узлом является атомизатор, во многом определяющий область применения, возможности и технические характеристики спектрометра. Для атомизации вещества и возбуждения спектральных линий в атомно-эмиссионной спектроскопии используют пламя (температура от 1200-1500 до 3000°С), тлеющий разряд (1000-2000°С) электрическую дугу (3000 – 7000°С), высоковольтную искру (до 10000-12000°С) и высокочастотную индуктивно-связанную плазму – ИСП (температура до 10000–11000°С). Высоковольтную искру и ИСП используют для получения спектральных линий элементов с аномально высокими энергиями атомизации и возбуждения – вольфрама, молибдена, циркония и галогенов. Щелочные металлы, например, натрий и калий, и щелочноземельные (кальций, стронций и др.) относятся к легко атомизируемым. Для возбуждения их спектральных линий достаточно температуры, создаваемой пламенем, именно поэтому эти элементы чаще всего определяют в водах или водных вытяжках методом эмиссионной фотометрии пламени. Относительное стандартное отклонение ( $s_r$ ) в эмиссионной фотометрии пламени не превышает 1 – 5%, что сопоставимо с воспроизводимостью других спектроскопических и электрохимических методов. Воспроизжимость при использовании в качестве атомизатора высоковольтной искры и особенно электрической дуги значительно хуже – от 10 до 15-20%.

Атомно-эмиссионный метод – многоэлементный, поэтому чаще всего его используют для качественного анализа сплавов, геологических объектов, почв, вод и т.д., а также для быстрой, полуколичественного анализа.

В основе количественного атомно-эмиссионного анализа лежит формула Ломакина-Шайбе:

$$I = ac^b,$$

где  $I$  – интенсивность аналитического сигнала,  $c$  – концентрация вещества, коэффициент  $a$  – эмпирическая величина, зависящая от условий проведения эксперимента,  $b$  – параметр, характеризующий величину самопоглощения

вещества в зависимости от концентрации  $c$  и меняющийся от 1 до 0. Для узких диапазонов концентраций параметр  $b$  можно принимать равным 1.

Спектральные линии натрия и калия значительно удалены друг от друга, и легко разделяются даже при помощи монохроматоров низкого разрешения - светофильтров. При определении натрия используют наиболее чувствительные резонансные линии при 589 нм, при определении калия – в области 766 - 769 нм. При соответствующих длинах волн определению натрия не мешает более чем 7000-кратный избыток калия; определению калия – примерно 500-кратный избыток натрия.

*Реагенты и аппаратура:*

Стандартный раствор хлорида натрия, содержащий 50 мкг/мл ионов  $\text{Na}^+$ ;

Стандартный раствор хлорида калия, содержащий 50 мкг/мл ионов  $\text{K}^+$ ;

Пламенный фотометр.

***Выполнение определения (пункты 1 и 3 выполняет лаборант или преподаватель).***

1. Включают пламенный фотометр в сеть и прогревают необходимое время. Устанавливают оптимальные параметры работы распылительной системы.

При фотометрировании используют наиболее интенсивные резонансные линии натрия (589 нм) и калия (767 нм).

2. В четырех мерных колбах емк. 50 мл разбавлением стандартных растворов готовят образцы сравнения, содержащие смеси хлоридов натрия и калия с концентрациями 5, 10, 15 и 20 мкг/мл каждого элемента. В пятую мерную колбу получают у преподавателя анализируемый раствор. Содержимое мерных колб разбавляют до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают.

3. По образцу сравнения с максимальными концентрациями натрия и калия выбирают коэффициенты усиления отдельно для каждого элемента. При выбранных коэффициентах усиления фотометрируют линии натрия и калия в четырех образцах сравнения и анализируемом растворе.

4. По нескольким устойчивым показаниям аналитического сигнала рассчитывают средние значения, строят по ним два градуировочных графика (для определения концентрации натрия и калия) в одних координатах, откладывая по оси абсцисс концентрации натрия и калия в образцах сравнения, по оси ординат – средние значения аналитического сигнала и определяют концентрации натрия и калия в анализируемом растворе, полученном от преподавателя или лаборанта.

## 2.2. Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия)

Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия) использует аналитические сигналы в УФ- (диапазон длин волн 100-400 нм) и видимой области (400-750 нм), вызванные переходами электронов в молекулах или сложных ионах. Исследуемые растворы должны быть прозрачными, не содержать мути (взвешенных твердых частиц) и по возможности – быть не слишком интенсивно окрашенными. Для монохроматизации светового потока используют светофильтры, выделяющие из спектра область длин волн от 5-10 до 40-50 нм (такие приборы для спектрофотометрии называют фотометрами или фотоколориметрами) и дифракционные решетки в сочетании с диспергирующими устройствами (призмами и т.д.), позволяющие изменять длину волны с шагом в 0,1 – 1 нм. Эти приборы, более высокого класса, называют спектрофотометрами.

В качестве аналитического сигнала измеряют пропускание  $T, \%$  или оптическую плотность  $A$ . Зависимость  $T, \%$  от концентрации  $c$  носит экспоненциальный характер, что не всегда удобно при проведении серийных анализов, поэтому в большинстве случаев строят линейную зависимость  $A$  от  $c$ . Для количественных измерений используют основной закон светопоглощения, или закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \lg(I_0/I) = \lg(1/T) = \varepsilon lc,$$

где  $I_0$  и  $I$  – интенсивности падающего и прошедшего светового потока, соответственно;  $T$  – пропускание, %;  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения, л моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>;  $l$  – толщина поглощающего слоя (толщина кюветы с раствором), см;  $c$  – концентрация раствора, моль/л. Параметр  $\varepsilon$  служит качественной, индивидуальной характеристикой растворенного вещества, и не зависит от концентрации. Вещества, характеризующиеся интенсивным поглощением ( $\varepsilon \geq 10^3$ ) в УФ и видимой области спектра, определяют по их собственному поглощению. Для определения веществ с низкой интенсивностью поглощения или не поглощающих в УФ и видимой области, предварительно проводят фотометрические реакции – для перевода вещества в светопоглощающую форму. Чаще всего для фотометрических реакций используют органические реагенты, однако в отдельных случаях (например, при определении титана) возможно применение неорганических комплексов.

Как правило, градуировочный график  $A$  от  $c$  линеен в пределах одного-двух порядков. При больших концентрациях, в результате химических реакций (например, при полимеризации или при изменении рН), а также из-за недостаточной монохроматизации светового потока наблюдаются отклонения от

линейности; другими словами, наблюдается непостоянство  $\varepsilon$ , и основной закон светопоглощения в этой области концентраций не выполняется.

### 2.2.1. Определение марганца формальдоксимом.

Формальдоксим  $\text{H}_2\text{C}=\text{NOH}$  в щелочной среде образует с марганцем(II) комплекс красно-коричневого цвета. Максимум поглощения комплекса находится при 455 нм,  $\varepsilon = 1,12 \cdot 10^4$ . Один из возможных механизмов фотометрической реакции – образование бесцветного комплекса  $\text{Mn(II)}$  на первой стадии, окисляющегося затем кислородом воздуха до комплекса  $\text{Mn(IV)}$  –  $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_6^{2-}$ , имеющего красно-коричневую окраску. Определению могут мешать ионы  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ , также образующие с формальдоксимом интенсивно окрашенные комплексы.

Методику используют для определения марганца в сталях и других сплавах, концентратах, рудах, силикатных и карбонатных минералах, почвах и т.д.

*Реагенты и аппаратура:*

Стандартный раствор марганца(II), 0,05 мг/мл;

Формальдоксим (23 г солянокислого гидроксилamina в 0,5 л воды + 10 мл 40%-ного водного раствора формальдегида; готовит лаборант);

Гидроксид натрия, 1 М раствор;

Фотометр КФК-2 или спектрофотометр КФК-3.

**Выполнение определения.** В пять мерных колб емк. 50,0 мл вводят стандартный раствор марганца(II) с содержанием, мг: 0,025; 0,050; 0,075; 0,100 и 0,125, соответственно; 10 мл воды, 0,5 мл раствора формальдоксима, 3 мл раствора  $\text{NaOH}$ . Растворы перемешивают и через 5 минут добавляют еще 4-5 капель раствора формальдоксима и 0,5 мл раствора  $\text{NaOH}$  и наблюдают, не увеличивается ли интенсивность окраски. Если интенсивность окраски не увеличивается, то растворы разбавляют до метки водой, снова перемешивают и фотометрируют относительно воды. Строят градуировочный график в координатах  $A - c$ .

В шестую колбу емк. 50,0 мл, содержащую анализируемый раствор, полученный от преподавателя, добавляют те же реагенты строго в такой же последовательности и проводят все те же операции, что и при приготовлении растворов для градуировки. Раствор фотометрируют относительно воды и находят содержание марганца(II) по градуировочному графику.

### 2.2.2. Определение титана в виде пероксидного комплекса.

Титан(IV) образует с пероксидом водорода в сернокислой среде (0,5 – 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) комплекс  $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O}_2)^{2+}$  желтого цвета. Максимум поглощения комплекса находится при 410 нм,  $\varepsilon = 7 \cdot 10^2$ . Поскольку устойчивость комплекса невысокая ( $\beta \sim 10^4$ ), для количественного перевода титана в комплекс необходимо добавить значительный избыток пероксида водорода. Методика широко используется для определения титана в сплавах, концентратах, рудах. Определению могут мешать

фосфаты и фториды, а также ионы металлов, образующие пероксидные комплексы – Cr, V, Mo, W, U и др.

*Реагенты и аппаратура:*

Стандартный раствор титана(IV), 0,5 мг/мл;

Пероксид водорода, 3%-ный раствор;

Серная кислота, 2 М раствор;

Фотометр КФК-2 или спектрофотометр КФК-3.

**Выполнение определения.** В пять мерных колб емк. 50,0 мл вводят стандартный раствор титана с содержанием ,мг: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5, соответственно; 20 мл воды, 5 мл 2 М раствора серной кислоты и 3 мл пероксида водорода. Содержимое колб разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Растворы фотометрируют относительно воды и строят градуировочный график в координатах  $A - c$ .

В шестую колбу емк. 50,0 мл с анализируемым раствором титана, полученным от преподавателя, добавляют те же реагенты в той же последовательности и фотометрируют относительно воды. По градуировочному графику находят содержание титана в анализируемом растворе.

### **2.3. Рентгенофлуоресцентный анализ.**

#### **Качественный рентгенофлуоресцентный анализ дерново-подзолистой почвы. Количественное рентгенофлуоресцентное определение железа и марганца в дерново-подзолистой почве.**

**Теоретические, экспериментальные и метрологические основы.** Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) – это физический метод качественного и количественного определения состава вещества, основанный на получении и исследовании спектров характеристического вторичного рентгеновского излучения (рентгеновской флуоресценции) в диапазоне длин волн от 0,01 до 10 нм. При проведении РФА пробу облучают первичным рентгеновским излучением. В результате происходит ионизация атомов пробы за счет эмиссии остовных электронов. Ионизированный атом в возбужденном состоянии через  $10^{-15}$  с релаксирует посредством перехода электрона с более высокого энергетического уровня в вакантное положение на основном уровне, а избыточная энергия выделяется в виде кванта характеристического рентгеновского излучения.

Все электронные переходы, заканчивающиеся на К-уровне, приводят к образованию К-линий; в зависимости от того, с какого энергетического уровня происходит переход (L или M), их обозначают  $K\alpha$  или  $K\beta$ . Переходы с более

высоких энергетических уровней (M или N) на L-уровни образуют L-линии, их обозначают  $L\alpha$  или  $L\beta$ .

В отличие от оптической спектроскопии, где теоретически рассчитать положение спектральной линии не просто, положение линии в характеристическом рентгеновском спектре можно найти по закону Мозли:

$$1/\lambda = R \cdot Z^2 \cdot (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $R$  – постоянная Ридберга,  $Z$  – атомный номер элемента,  $n_1$  и  $n_2$  – главные квантовые числа, соответствующие начальному и конечному энергетическим состояниям. Из закона Мозли следует, что, экспериментально определив длину волны рентгеновского излучения, соответствующего некоторому электронному переходу (например,  $L \rightarrow K$ ,  $M \rightarrow K$  и т.д.), можно найти атомные номера элементов, входящих в состав пробы, т.е. провести качественный анализ.

Количественный РФА основан на измерении интенсивности характеристических линий рентгеновского излучения, зависящей от интенсивности первичного рентгеновского излучения и его распределения по длинам волн, содержания определяемого элемента в пробе, толщины пробы, природы и содержания сопутствующих элементов в пробе (матричный эффект). На практике количественное рентгенофлуоресцентное определение чаще всего проводят методом градуировочного графика с использованием стандартных образцов.

Для проведения качественного и количественного РФА применяют рентгеновские спектрометры с волновой дисперсией (ВДРС). Основными конструктивными элементами ВДРС являются рентгеновская трубка, кристалл-анализатор и детектор. Рентгеновская трубка генерирует первичное рентгеновское излучение, характер которого определяется материалом анода трубки. Кристалл-анализатор разлагает характеристическое вторичное рентгеновское излучение пробы в спектр, а детектор преобразует разложенное в спектр рентгеновское излучение в электрические импульсы.

Метод РФА позволяет определять состав проб, как в твердом, так и в жидком состоянии. С помощью стационарных ВДРС с вакуумной камерой определяют элементы от В ( $Z = 5$ ) до U ( $Z = 92$ ) в твердых и жидких пробах, а с помощью портативных ВДРС – от Са ( $Z = 20$ ) до U ( $Z = 92$ ) в твердых пробах. Предел обнаружения зависит от атомного номера элемента; он существенно ниже для тяжелых элементов и достигает  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  ат.%. Предел обнаружения может быть понижен за счет применения различных вариантов предварительного концентрирования. РФА характеризуется очень хорошей воспроизводимостью полученных результатов ( $s_r = 2$ -10 %). Время анализа составляет всего лишь



несколько минут. РФА позволяет проводить многоэлементный качественный и количественный анализ различных материалов и веществ: металлов и сплавов, полупроводниковых соединений, горных пород, руд, почв, вод, аэрозолей, биологических объектов. Важным преимуществом РФА является неразрушающий (недеструктивный) характер. При анализе большинства проб за время, необходимое для проведения измерений, не наблюдается деструкции анализируемого поверхностного слоя.

Хотя РФА и уступает некоторым спектроскопическим методам по чувствительности, к числу его несомненных достоинств относится возможность быстрого и достаточно точного многоэлементного качественного и количественного анализа сложных по составу проб, таких, как почвы, непосредственно в полевых условиях с минимальной пробоподготовкой. Именно поэтому в последние годы метод РФА все шире применяют в почвоведении и экологии.

**Аппаратура.** В работе используется отечественный портативный ВДРС "Спектроскан-005" (фирма "Спектрон", г. Санкт-Петербург). Спектрометр состоит из двух отдельных блоков – микропроцессора и блока исполнения с пробозагрузочным устройством (ПЗУ), а также управляющего персонального компьютера. Вес спектрометра (без компьютера) – 24 кг.

В качестве источника первичного рентгеновского излучения в спектрометре "Спектроскан-005" применяется оригинальная маломощная (10 Вт) рентгеновская трубка с Мо-анодом и воздушным охлаждением. Кристаллом-анализатором является монокристалл LiF, а детектором рентгеновского излучения – отпаянный пропорциональный счетчик. Спектрометр "Спектроскан-005" полностью удовлетворяет нормам радиационной безопасности.

**Пробоподготовка.** Точность количественного РФА в значительной степени определяется правильностью и надежностью подготовки исследуемого материала к анализу. Основное требование к анализируемой пробе заключается в том, чтобы интенсивность аналитической линии определяемого элемента зависела только от его содержания. Влияние всех остальных факторов должно быть исключено или стабилизировано.

При РФА порошкообразных проб, таких, как почвы, на интенсивность аналитической линии наибольшее влияние оказывает размер частиц анализируемой пробы. Для получения корректных результатов анализа необходимо учесть влияние эффектов микронеоднородности.

Имеется несколько способов пробоподготовки порошкообразных материалов. Иногда порошок просто засыпают в кювету шпателем и выравнивают стеклянной пластиной. Часто для приготовления пробы порошок сначала измельчают, а потом

прессуют в таблетки. Изучение влияния величины давления на интенсивность линий спектра рентгеновской флуоресценции показывает, что, если материал хорошо измельчен (40-50 мкм), то интенсивность линий практически не зависит от давления. Если порошок крупнозернистый, то в большинстве случаев с увеличением давления прессования интенсивность растет (и тем больше, чем крупнее были частицы).

В лаборатории спектроскопических методов анализа кафедры аналитической химии МГУ было экспериментально установлено, что воспроизводимость результатов РФА заметно улучшается (с 10 до 2%) в ряду проб: порошкообразная почва, прессованная почва, хорошо измельченная прессованная почва.

### **2.3.1. Качественный рентгенофлуоресцентный анализ дерново-подзолистой почвы.**

#### Цель работы:

- ознакомление с методикой измерений на ВДРС "Спектроскан-005" и овладение методикой проведения РФА почв,
- качественное обнаружение тяжелых металлов (Fe, Mn, Ti, Pb) в пробе дерново-подзолистой почвы.

#### Необходимые приборы и материалы:

1. Рентгенофлуоресцентный спектрометр "Спектроскан-005".
2. Калибровочный образец металлического железа.
3. Проба порошкообразной дерново-подзолистой почвы.

#### Выполнение работы:

1. Перед началом измерений провести калибровку спектрометра "Спектроскан-005" и установить соответствие между длинами волн (в мÅ) и положением кристалла-анализатора. Для этого поместить кювету с калибровочным образцом железа в ПЗУ спектрометра и начать измерение. Спектрометр осуществляет эту операцию автоматически, через 2 минуты на экране дисплея будет показано значение длины волны спектральной линии Fe K $\alpha$  (1936 мÅ). Это свидетельствует о готовности спектрометра к работе.

2. Поместить кювету с пробой порошкообразной дерново-подзолистой почвы в ПЗУ спектрометра. Провести измерение обзорного рентгенофлуоресцентного спектра пробы. Для этого задать следующие параметры измерения: начало спектра – 900 мÅ, конец спектра – 2800 мÅ, шаг сканирования – 10 мÅ, время экспозиции – 1 с, порядок отражения – 1, напряжение на рентгеновской трубке – 40 кВ.

3. Определить положение спектральных линий (в мÅ) основных микроэлементов почвы:

Fe K $\alpha$  – 1936 и Fe K $\beta$  – 1757;

Mn K $\alpha$  – 2103 и Mn K $\beta$  – 1910;

Ti K $\alpha$  – 2750 и Ti K $\beta$  – 2514;

Pb L $\alpha$  – 1175 и Pb L $\beta$  – 983.

Если для определяемого элемента в спектре обнаружены две линии, то можно сделать вывод о том, что этот элемент имеется в пробе дерново-подзолистой почвы.

### **2.3.2. Количественное рентгенофлуоресцентное определение железа и марганца в дерново-подзолистой почве.**

#### Цель работы:

– количественное определение Fe и Mn в пробах дерново-подзолистой почвы.

#### Необходимые приборы и материалы:

1. Рентгенофлуоресцентный спектрометр "Спектроскан-005".
2. Проба дерново-подзолистой почвы в виде прессованной таблетки из порошкообразной почвы.
3. Проба дерново-подзолистой почвы в виде прессованной таблетки из предварительно измельченной порошкообразной почвы.

#### Выполнение работы:

1. Поместить кювету с пробой дерново-подзолистой почвы в виде прессованной таблетки из порошкообразной почвы в ПЗУ предварительно откалиброванного спектрометра "Спектроскан-005" (см. п. 1 в 2.2.1.). Провести измерение рентгенофлуоресцентного спектра пробы в диапазоне длин волн Fe K $\alpha$  и Mn K $\alpha$ . Для этого задать следующие параметры измерения: начало спектра – 1900 мÅ, конец спектра – 2150 мÅ, шаг сканирования – 4 мÅ, время экспозиции – 1 с, порядок отражения – 1, напряжение на рентгеновской трубке – 40 кВ.

2. Повторить операции, описанные в п. 1, для пробы дерново-подзолистой почвы в виде прессованной таблетки из предварительно измельченной порошкообразной почвы.

3. Определить интенсивности спектральных линий Fe K $\alpha$  и Mn K $\alpha$  для обеих проб. Рассчитать содержание железа в пробах с помощью имеющегося в наличии градуировочного графика. Содержание марганца рассчитать непосредственно по отношению интенсивностей линий Fe K $\alpha$  и Mn K $\alpha$ . Этот прием определения содержания марганца корректен, поскольку Fe и Mn являются соседними элементами периодической таблицы.

4. Сравнить результаты количественного определения Fe и Mn в двух пробах дерново-подзолистой почвы и оценить влияние способа пробоподготовки на результаты рентгенофлуоресцентного анализа.

## Оглавление

	Стр.
<b>Введение</b>	2
<b>I. Программа курса</b>	3
План лекций и контрольных работ	3
План практических занятий	4
Программа коллоквиумов	5
Коллоквиум №1	5
Коллоквиум №2	6
Коллоквиум №3	6
Литература	7
Рейтинговая оценка	8
<b>II. Качественный анализ</b>	9
1. Реакции катионов I группы	9
2. Реакции катионов II группы	11
3. Реакции катионов III группы	11
4. Реакции катионов IV группы	12
5. Реакции катионов V группы	14
6. Реакции катионов VI группы	15
7. Реакции анионов	16
8. Методы разделения. Бумажная хроматография.	18
8.1. <u>Задача.</u> Разделение и обнаружение катионов методом восходящей бумажной хроматографии.	19
<b>III. Количественный анализ</b>	20
<b>1. Титриметрические методы</b>	20
1.1. Кислотно-основное титрование	22
<u>Задача.</u> Определение хлороводородной кислоты	25
1.2. Комплексометрическое титрование	25
<u>Задача.</u> Определение кальция и магния при совместном присутствии	26
1.3. Окислительно-восстановительное титрование	28
1.3.1. Дихроматометрия	28
<u>Задача.</u> Определение железа(II)	28
1.3.2. Перманганатометрия	29
<u>Задача.</u> Перманганатометрическое определение окисляемости воды или водной вытяжки из почвы	30
<b>2. Инструментальные методы анализа. Спектроскопические методы</b>	30
2.1. Эмиссионная фотометрия пламени. Определение калия и натрия при совместном присутствии методом градуировочного графика	32
2.2. Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия)	34
2.2.1. <u>Задача.</u> Определение марганца формальдоксимом	35
2.2.2. <u>Задача.</u> Определение титана в виде пероксидного комплекса	35
2.3. Рентгенофлуоресцентный анализ	36
2.3.1. <u>Задача.</u> Качественный рентгенофлуоресцентный анализ дерново-подзолистой почвы	39
2.3.2. <u>Задача.</u> Количественное рентгенофлуоресцентное определение железа и марганца в дерново-подзолистой почве	40