

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ВОРОНЕЖСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ

**Я.И. КОРЕНМАН, Р.П. ЛИСИЦКАЯ**

**ПРАКТИКУМ**  
**ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**  
**АНАЛИЗ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ**

Допущено Министерством образования Российской Федерации  
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по направлениям подготовки бакалавров и магистров  
«Технология продуктов питания», направлениям подготовки  
дипломированных специалистов «Производство продуктов питания из  
растительного сырья», «Технология продовольственных продуктов  
специального назначения и общественного питания», «Технология  
сырья и продуктов животного происхождения»



---

**ВОРОНЕЖ**  
**2002**

УДК 543:641  
ББК Г4я7+Л80–1я7  
К 66

Научный редактор д-р хим. наук, проф. Н.В. Макаров,  
зав. кафедрой неорганической и аналитической химии  
Московского государственного университета  
прикладной биотехнологии

**Рецензенты:**

кафедра аналитической химии Московского университета пищевых  
производств (зав. кафедрой д-р техн. наук, проф., С.Е. Траубенберг);  
заслуженный деятель науки и техники РФ,  
проф. кафедры аналитической химии Московской государственной  
технологической академии Ю.А.Клячко

Печатается по решению

редакционно-издательского совета

Воронежской государственной технологической академии

**Коренман Я.И.**

К 66 Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продук-  
тов: Учеб. пособие / Я.И.Коренман, Р.П.Лисицкая; Воронеж. гос.  
технол. акад. Воронеж, 2002. – 408 с.

ISBN 5-89448-184-8

Учебное пособие разработано в соответствии с требованиями, предъявляемыми квалификационной характеристикой ООП подготовки бакалавров и магистров по направлению «Технология продуктов питания», направлениям подготовки дипломированных специалистов «Производство продуктов питания из растительного сырья» (специальностей 270100, 270300–270500, 270700), «Технология продовольственных продуктов специального назначения и общественного питания» (специальности 270600, 270800, 271200, 271400), «Технология сырья и продуктов животного происхождения» (специальностей 270900–271100) и предназначено для закрепления теоретического материала и формирования практических навыков дисциплины «Аналитическая химия». Изложены теоретические основы и аналитические возможности химических, спектральных, оптических, электрохимических и хроматографических методов анализа. Приведены подробные методики проведения лабораторных работ и расчетов, вопросы для самостоятельной работы и программы для тестирования.

К 1707000000 – 01  
ОК 2(03) – 2002

УДК 543:641  
ББК Г 4я7+Л80–1я7

ISBN 5-89448-184-8

© Коренман Я.И., Лисицкая Р.П., 2002  
© Воронеж. гос.технол. акад., 2002

## О Г Л А В Л Е Н И Е

ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . .	11
ВВЕДЕНИЕ. . . . .	13
ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИЗА . . . . .	14
СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ. . . . .	14
ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА, ПРАВИЛА РАБОТЫ. . . . .	16
ПОСУДА ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ. . . . .	16
МЕРНАЯ ПОСУДА. . . . .	17
ПОДГОТОВКА МЕРНОЙ ПОСУДЫ К РАБОТЕ. . . . .	23
АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВЕСЫ, ПРАВИЛА ВЗВЕШИВАНИЯ. . . . .	27
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА . . . . .	32
ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА . . . . .	32
СПОСОБЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТИТРОВАННЫХ РАСТВОРОВ. . . . .	33
ПРОГРАММА ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ. . . . .	36
КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ (ПРОТОЛИТОМЕТРИЯ). . . . .	49
ОСНОВЫ МЕТОДА. . . . .	49
Лабораторная работа № 1. Приготовление рабочего раствора гидроксида натрия. . . . .	52
Лабораторная работа № 2. Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты. . . . .	53
Лабораторная работа № 3. Установка титра рабочего раствора гидроксида натрия. . . . .	55
Лабораторная работа № 4. Определение массы уксусной кислоты в контрольном растворе. . . . .	58
Лабораторная работа № 5. Определение кислотности муки. . . . .	59
Лабораторная работа № 6. Определение кислотности хлебобулочных изделий. . . . .	61
Лабораторная работа № 7. Определение кислотности продуктов кондитерского производства. . . . .	63

Лабораторная работа № 8.	
Определение кислотности пива . . . . .	65
Лабораторная работа № 9.	
Определение кислотности молока . . . . .	66
Вопросы для самостоятельной работы . . . . .	68
ПРОГРАММА ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ . . . . .	69
РЕДОКСИМЕТРИЯ . . . . .	84
ОСНОВЫ МЕТОДА . . . . .	84
ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ . . . . .	87
ОСНОВЫ МЕТОДА . . . . .	87
Лабораторная работа № 10.	
Установка титра рабочего раствора перманганата калия . . . . .	89
Лабораторная работа № 11.	
Определение $\text{Fe}^{2+}$ в контрольном растворе . . . . .	91
Лабораторная работа № 12.	
Определение окисляемости технологической воды. . . . .	93
ИОДОМЕТРИЯ . . . . .	95
ОСНОВЫ МЕТОДА . . . . .	95
Лабораторная работа № 13.	
Установка титра рабочего раствора тиосульфата натрия методом замещения. . . . .	97
Лабораторная работа № 14.	
Определение иода в контрольном растворе. . . . .	100
Лабораторная работа № 15.	
Определение аскорбиновой кислоты во фруктовых напитках. . . . .	101
Лабораторная работа № 16.	
Определение лактозы в молоке. . . . .	103
Лабораторная работа № 17.	
Определение глюкозы в вине. . . . .	105
Вопросы для самостоятельной работы. . . . .	107
ПРОГРАММА ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ . . . . .	109



КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ. . . . .	125
ОСНОВЫ МЕТОДА. . . . .	125
Лабораторная работа № 18.	
Установка титра рабочего раствора комплексона III. . .	130
Лабораторная работа № 19.	
Определение общей жесткости питьевой, природной и минеральной воды. . . . .	132
Лабораторная работа № 20.	
Определение солей кальция и магния в производственной воде. . . . .	134
Лабораторная работа № 21.	
Определение солей кальция и магния в вине. . . . .	136
Лабораторная работа № 22.	
Определение солей кальция в сахарных растворах. . . .	138
Лабораторная работа № 23.	
Определение солей кальция и магния в молоке. . . . .	140
Лабораторная работа № 24.	
Определение кальция в мясных продуктах. . . . .	143
Вопросы для самостоятельной работы. . . . .	145
ПРОГРАММА ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ. . . . .	146

## **СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ**

<b>АНАЛИЗА. . . . .</b>	<b>159</b>
<b>АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ.</b>	
<b>ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ. . . . .</b>	<b>161</b>
ОСНОВЫ МЕТОДА. . . . .	161
Лабораторная работа № 25.	
Фотометрическое определение натрия и калия в водных растворах. . . . .	165
Лабораторная работа № 26.	
Определение калия и натрия в молоке. . . . .	167
Лабораторная работа № 27.	
Фотометрическое определение хлорида натрия в мясопродуктах. . . . .	169
Вопросы для самостоятельной работы. . . . .	171

ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРИЯ . . . . .	172
ОСНОВЫ МЕТОДА . . . . .	172
Лабораторная работа № 28.	
Определение $\text{Cu}^{2+}$ в водном растворе. . . . .	177
Лабораторная работа № 29.	
Определение крахмала в кондитерских изделиях, муке и зерне. . . . .	179
Лабораторная работа № 30.	
Определение суммарного содержания сахаров в кондитерских изделиях. . . . .	182
Лабораторная работа № 31.	
Определение цветности пива. . . . .	186
Лабораторная работа № 32.	
Определение белков в молоке. . . . .	188
Лабораторная работа № 33.	
Определение фенола в колбасных изделиях. . . . .	190
Лабораторная работа № 34.	
Определение $\text{Fe}^{2+}$ в питьевой или технологической воде. . . . .	192
Лабораторная работа № 35.	
Определение цветности белого сахара. . . . .	194
Вопросы для самостоятельной работы. . . . .	195
ТУРБИДИМЕТРИЯ . . . . .	196
ОСНОВЫ МЕТОДА . . . . .	196
Лабораторная работа № 36.	
Определение сульфатов в водном растворе или мине- ральной воде. . . . .	198
Лабораторная работа № 37.	
Определение хлоридов в минеральной воде. . . . .	201
Лабораторная работа № 38.	
Определение хлорида натрия в молочных продуктах. . . . .	203
Лабораторная работа № 39.	
Определение $\text{Pb}^{2+}$ в мясе и мясопродуктах. . . . .	205
Вопросы для самостоятельной работы. . . . .	207

РЕФРАКТОМЕТРИЯ. . . . .	208
ОСНОВЫ МЕТОДА. . . . .	208
Лабораторная работа № 40.	
Определение хлорида натрия в водном растворе. . . . .	212
Лабораторная работа № 41.	
Определение лактозы в молоке. . . . .	214
Лабораторная работа № 42.	
Определение сухих веществ в кондитерских изделиях. . . . .	216
Лабораторная работа № 43.	
Определение сухих веществ мелассы. . . . .	217
Лабораторная работа № 44.	
Определение этилового спирта в пиве. . . . .	218
Лабораторная работа № 45.	
Определение сахара в виноградном соке или сусле. . . . .	220
Лабораторная работа № 46.	
Определение влажности зерен ячменя. . . . .	221
Вопросы для самостоятельной работы. . . . .	223
ПОЛЯРИМЕТРИЯ. . . . .	223
ОСНОВЫ МЕТОДА. . . . .	223
Лабораторная работа № 47.	
Определение сахарозы в водном растворе. . . . .	228
Лабораторная работа № 48.	
Определение сахарозы в мелассе и сахарном сиропе. . . . .	230
Лабораторная работа № 49.	
Определение сахарозы в шоколаде и пралине. . . . .	231
Лабораторная работа № 50.	
Определение крахмала в муке и зерне. . . . .	233
Лабораторная работа № 51.	
Определение лактозы в молоке. . . . .	235
Вопросы для самостоятельной работы. . . . .	236
ПРОГРАММА ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ. . . . .	237

<b>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА . . . . .</b>	<b>251</b>
<b>ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ . . . . .</b>	<b>251</b>
ОСНОВЫ МЕТОДА. . . . .	251
Лабораторная работа № 52.	
Определение HCl в водном растворе. . . . .	259
Лабораторная работа № 53.	
Измерение pH сиропа и мелассы. . . . .	262
Лабораторная работа № 54.	
Определение кислотности хлеба. . . . .	264
Лабораторная работа № 55.	
Определение кислотности ячменя и других зерновых. . . . .	265
Лабораторная работа № 56.	
Определение титруемой кислотности пива. . . . .	267
Лабораторная работа № 57.	
Определения кислотности молочных продуктов. . . . .	268
Лабораторная работа № 58.	
Определение нитритов и нитратов в мясных	
продуктах . . . . .	269
Вопросы для самостоятельной работы. . . . .	272
<b>ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ . . . . .</b>	<b>273</b>
ОСНОВЫ МЕТОДА. . . . .	273
Лабораторная работа № 59.	
Определение амилозы в крахмале. . . . .	279
Лабораторная работа № 60.	
Определение аскорбиновой кислоты в напитках и	
соках. . . . .	281
Лабораторная работа № 61.	
Определение $\text{Cu}^{2+}$ в вине. . . . .	283
Лабораторная работа № 62.	
Определение сульфгидрильных групп в тесте. . . . .	286
Лабораторная работа № 63.	
Определение сульфгидрильных групп в мясе. . . . .	288
Лабораторная работа № 64.	
Определение тяжелых металлов в молочных	
консервах. . . . .	290
Вопросы для самостоятельной работы. . . . .	293

КОНДУКТОМЕТРИЯ. . . . .	294
ОСНОВЫ МЕТОДА. . . . .	294
Лабораторная работа № 65.	
Определение сульфатов в растворе. . . . .	298
Лабораторная работа № 66.	
Определение золы в сахаре и мелассе. . . . .	300
Вопросы для самостоятельной работы. . . . .	302
ПРОГРАММА ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ. . . . .	303
<b>ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. . . . .</b>	<b>321</b>
КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ. . . . .	321
ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ. . . . .	324
ОСНОВЫ МЕТОДА. . . . .	324
Лабораторная работа № 67.	
Анализ смеси спиртов. . . . .	329
Лабораторная работа № 68.	
Определение летучих органических кислот в хлебе. . . . .	334
Лабораторная работа № 69.	
Идентификация летучих веществ в коньяке, коньячном спирте и спирте-сырце. . . . .	337
Лабораторная работа № 70.	
Определение эфиров в спиртах. . . . .	339
Лабораторная работа № 71.	
Определение летучих кислот в стерилизованном молоке. . . . .	341
Вопросы для самостоятельной работы. . . . .	343
ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ. . . . .	344
ОСНОВЫ МЕТОДА. . . . .	344
Лабораторная работа № 72.	
Определение нитрата натрия в водном растворе. . . . .	348
Лабораторная работа № 73.	
Определение кислот в продуктах сахарного производства. . . . .	350
Лабораторная работа № 74.	
Определение красящих веществ и карамелей в продуктах сахарного производства. . . . .	352

Лабораторная работа № 75.	
Определение свободных кислот и солей в вине. . . . .	355
Лабораторная работа № 76.	
Определение хлорида натрия в молочных продуктах. .	357
Лабораторная работа № 77.	
Определение хлорида натрия в сливочном масле. . . . .	359
Вопросы для самостоятельной работы. . . . .	360
ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ . . . . .	361
ОСНОВЫ МЕТОДА. . . . .	361
Лабораторная работа № 78.	
Качественный анализ смеси катионов. . . . .	364
Лабораторная работа № 79.	
Качественный анализ смеси простейших	
аминокислот. . . . .	367
Лабораторная работа № 80.	
Определение органических кислот в тесте и хлебе. . . .	370
Лабораторная работа № 81.	
Определение аминокислот в вине. . . . .	374
Лабораторная работа № 82.	
Определение рафинозы в продуктах сахарного	
производства. . . . .	378
Вопросы для самостоятельной работы. . . . .	381
ПРОГРАММА ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ . . . . .	382
ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ. . . . .	396
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ . . . . .	403



**Будущим руководителям  
пищевых предприятий  
с надеждой посвящают  
авторы эту книгу.**

## **ПРЕДИСЛОВИЕ**

Учебное пособие предназначено для студентов пищевых специальностей технологических вузов, составлено в соответствии с государственным образовательным стандартом по дисциплине "Аналитическая химия и физико-химические методы анализа" естественнонаучного цикла.

Пособие включает 4 раздела, посвященных современным наиболее часто применяемым в анализе пищевых продуктов химическим и физико-химическим методам. В первом разделе представлены классические химические методы анализа – кислотно-основное (протолитометрия), окислительно-восстановительное (редоксиметрия), комплексометрическое (комплексометрия) индикаторное титрование. Во втором разделе изложены спектральные и оптические методы анализа (атомно-эмиссионная спектроскопия, фотоэлектроколориметрия, турбидиметрия, рефрактометрия, поляриметрия). Третий раздел посвящен электрохимическим методам анализа – потенциометрии, амперометрии и кондуктометрии. В четвертом разделе приведены хроматографические методы анализа – газовая, ионообменная хроматография и хроматография на бумаге.

Структура пособия во всех разделах и подразделах одинакова: классификация методов, краткое изложение теоретических основ, аналитические возможности и практическое применение, методики выполнения лабораторных работ, устройство и принцип работы приборов, вопросы для самостоятельной работы, программы для тестирования. Такой подход позволяет студенту сформировать системное восприятие материала по классическим и физико-химическим методам.

Излагаемый материал сопровождается схемами, иллюстрациями, алгоритмами и справочными данными, что поможет лучшему восприятию и усвоению информации.

В общий практикум включены работы по анализу пищевых продуктов (хлебобулочных и кондитерских изделий, зерна, сахара, алкогольных и безалкогольных напитков, мяса и мясных продуктов, молока и молочных продуктов, минеральной и питьевой вод) титриметрическими и физико-химическими методами. Эти работы, как и традиционный анализ, важны для будущих специалистов пищевых предприятий; выполнение предложенных работ позволит приобрести навыки пробоподготовки и понять специфику анализа пищевых продуктов. Методическое обеспечение работ просто и вполне доступно. Выполнение работ рассчитано на одно занятие, отсутствие сложной пробоподготовки позволяет провести анализ в ограниченное время.

Отличительные особенности данного учебного пособия от возможных аналогов:

- ◆ материал изложен предельно просто и вместе с тем в полном соответствии с современными представлениями о теории химических и физико-химических методов анализа;
- ◆ лабораторный практикум четко ориентирован на будущую профессиональную деятельность студентов;
- ◆ вопросы для самостоятельной работы и программы для тестирования направлены на стимулирование познавательного интереса при изучении первоисточников;
- ◆ список рекомендуемой литературы достаточно обширен и включает доступные студенту источники.

Приведенные в пособии работы по анализу пищевых продуктов апробированы студентами пищевых специальностей при выполнении практикума на кафедре аналитической химии Воронежской государственной технологической академии. Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры кандидатам наук А.Т.Алымовой, С.П.Калинкиной, Т.А.Кучменко, С.И.Нифталиеву, Н.Н.Сельманшук, П.Т.Суханову, В.Н.Фокину, Л.А.Харитоновой за разработку и апробацию новых лабораторных работ.

Авторы выражают признательность научному редактору и рецензентам пособия за замечания, сделанные при работе с рукописью.

Авторы будут благодарны за замечания и пожелания по существу учебного пособия, а также по поводу незамеченных опечаток.



## ВВЕДЕНИЕ

Анализ — главное средство контроля качества продуктов питания и управления технологическими процессами пищевых производств. Трудно переоценить значение химического анализа в производстве пищевых продуктов. Поэтому важно своевременно приобщить будущих специалистов пищевых предприятий к основам анализа, привить навыки исследовательской деятельности.

Химический контроль пищевого производства — наука о химических и физико-химических методах исследования, позволяющих управлять технологическими процессами с целью получения высококачественных продуктов питания.

Совокупность аналитических методов представляет собой систему, составные части которой взаимосвязаны по различным признакам. В пособии приведены методы, с одной стороны, наиболее распространенные и важные, с другой, — такие, изучение которых позволит углубить подготовку студента как специалиста-технолога и одновременно привить ему практические навыки анализа. Авторы пособия стремились сочетать общехимическую подготовку студента с обучением методам, наиболее важным с точки зрения анализа пищевых продуктов.

Методика изложения материала и тематика лабораторных работ по основным методам анализа выбраны с учетом современного состояния аналитической химии и заводских лабораторий пищевых предприятий.

Химический контроль пищевого производства осуществляется с помощью методик, качество и область применения которых регулируется государственными стандартами — ГОСТ. Государственные стандарты разрабатываются институтами по стандартизации и метрологии и являются нормативными документами для характеристики качества различных объектов (сырья, поступающего в переработку, готовой продукции, объектов окружающей среды). Их действие распространяется на всю территорию государства.



## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИЗА

*Аналитическая химия – наука об определении химического состава веществ и их химического строения.* Название науки происходит от слова *анализ*, что в переводе с латинского означает *разрушение, освобождение, разделение на части.*

Практическая задача аналитической химии состоит в *идентификации* веществ (установлении тождества анализируемого вещества с известным путем сопоставления) и определении количественного содержания составных компонентов исследуемого вещества. Аналитическая химия включает *качественный и количественный анализ*, который может быть выполнен различными методами.

Наибольшее значение имеют *методы определения*, классифицируемые по характеру определяемого свойства или по способу регистрации аналитического сигнала:

- ♦ *химические методы анализа* основаны на применении химических реакций, которые сопровождаются внешними эффектами (образование осадка, выделение газа, появление, исчезновение или изменение окраски);

- ♦ *физические методы* основаны на определенной взаимосвязи между физическими свойствами вещества и его химическим составом;

- ♦ *физико-химические методы* основаны на физических явлениях, сопровождающих химические реакции; они наиболее распространены вследствие высокой точности, селективности и чувствительности.

### СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ

- ♦ *Молярная концентрация* ( $c$ ) показывает число моль растворенного вещества ( $n$ ) в 1 дм<sup>3</sup> раствора ( $V$ ):

$$c = n/V.$$

Выражается в моль/дм<sup>3</sup>, например,  $c(\text{HCl}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>.

- ♦ *Молярная концентрация эквивалента* – это число моль-эквивалентов растворенного вещества в 1 дм<sup>3</sup> раствора ( $V$ ):

$$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)}{V}.$$

Выражается в моль/дм<sup>3</sup>, например,  $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>;  $c(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>.

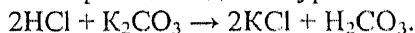
*Эквивалент* – условная или реальная единица, способная присоединять, отдавать или замещать один протон в кислотно-основных реакциях или эквивалентная одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

*Фактор эквивалентности* показывает, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному протону или электрону. Например,  $f_{\text{эв}}(\text{HCl}) = 1/1$ ;  $f_{\text{эв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ ;  $f_{\text{эв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$ ;  $f_{\text{эв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$ .

*Молярная масса эквивалента* – масса одного моль-эквивалента вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества. Например, для карбоната натрия:  $M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = f_{\text{эв}} M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2 M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ .

*"Вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах"* ( $n_1 = n_2$ ) – закон эквивалентов Дальтона находится в основе всех количественных расчетов в аналитической химии.

Например, при взаимодействии хлористоводородной кислоты с карбонатом калия реакция идет по уравнению:



В данной реакции  $f_{\text{эв}}(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1/2$ , эквивалентом является условная единица  $1/2 \text{K}_2\text{CO}_3$ . В соответствии с реакцией вещества реагируют в эквивалентных количествах:

$$n(1/1\text{HCl}) = n(1/2 \text{K}_2\text{CO}_3).$$

♦ *Титр* показывает число г или мг растворенного вещества ( $m$ ) в 1 см<sup>3</sup> раствора ( $V$ ):

$$T = m/V.$$

Выражается в г/см<sup>3</sup> или мг/см<sup>3</sup>.

♦ *Массовая доля (процентная концентрация)* показывает число г растворенного вещества ( $m_B$ ) в 100 г раствора ( $m_P$ ), выражается в %:

$$\omega = \frac{m_B \cdot 100}{m_P}.$$

## ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА, ПРАВИЛА РАБОТЫ

Химическая посуда по своему назначению делится на следующие виды:

♦ *посуда общего назначения*, без которой нельзя провести большинство работ (пробирки, воронки, химические стаканы, конические колбы Эрленмейера, плоскодонные колбы, кристаллизаторы, чашки Петри, бюксы и др.);

♦ *посуда специального назначения*, необходимая для одной определенной цели (пикнометры, ареометры, дефлегматоры, холодильники, круглодонные колбы, колбы Кьельдаля и др.);

♦ *мерная посуда* для измерения объема жидкостей – *точная* (пипетки, бюретки, мерные колбы) и *неточная* (мерные цилиндры, мензурки, мерные стаканы, градуированные пробирки).

### ПОСУДА ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

Посуда общего назначения представлена на рис. 1.



Рис. 1. Химическая посуда общего назначения

**Пробирки** – узкие цилиндрической формы сосуда с закругленным дном, применяются для аналитических и микрохимических работ. Градуированные пробирки предназначены для измерения объема жидкостей.

**Воронки** служат для переливания жидкостей, фильтрования, в титриметрическом анализе – для приготовления растворов и заполнения бюреток. В зависимости от назначения применяются воронки различного диаметра – от 35 до 300 мм.

**Химические стаканы** – тонкостенные цилиндры различной вместимости от 50 до 1000 см<sup>3</sup>. Стаканы, как и другую химическую посуду, изготавливают из термо- и химически стойкого стекла. Стаканы из термостойкого стекла маркируют специальным знаком – матовым прямоугольником или кругом. Такую посуду можно применять для нагревания.

**Конические колбы Эрленмейера** широко применяются при титровании. Они бывают различной вместимости (50–1000 см<sup>3</sup>), узкогорлые и широкогорлые. Конические колбы, снабженные шлифами и пришлифованными пробками, применяются для установления иодного числа и при иодометрических определениях. Изготавливают колбы из тонкостенного или термостойкого стекла, о чем свидетельствует маркировка на колбе.

**Плоскодонные колбы** вместимостью 50–2000 см<sup>3</sup> изготавливают со шлифами и без них из обычного или специальных сортов стекла.

## МЕРНАЯ ПОСУДА

Мерная посуда предназначена для измерения объема жидкостей. Различают точную и неточную мерную посуду.

К *неточной* мерной посуде относятся *мерные цилиндры* и *мензурки* (рис. 2), они непригодны для точного измерения объемов с требуемой в титриметрическом анализе точностью. Поэтому ее применяют для измерения объемов вспомогательных растворов, не принимаемых во внимание при расчете результатов анализа.

**Мерные цилиндры** – стеклянные толстостенные сосуды с нанесенными на внешней стенке делениями, указывающими вместимость (5–2000 см<sup>3</sup>).

**Мензурки** – сосуды конической формы, на стенке которых так же, как на мерных цилиндрах, нанесена шкала. Вместимость мензурок 50 –1000 см<sup>3</sup>.



Рис. 2. Неточная мерная посуда

Для точных измерений и приготовления стандартных растворов служит *точная* мерная посуда (рис. 3).

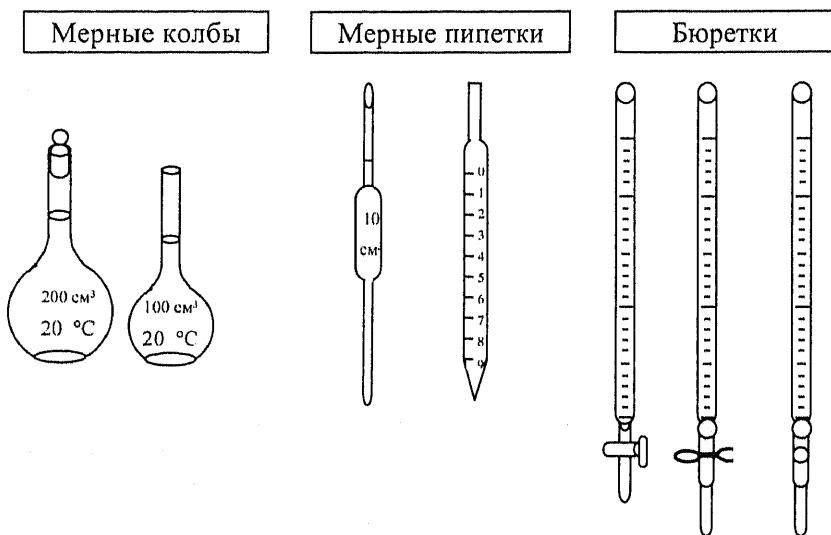


Рис. 3. Точная мерная посуда

**Мерные колбы** – плоскодонные сосуды вместимостью 25,00 – 2000,0 см<sup>3</sup> с узким длинным горлом и нанесенной на нем кольцевой меткой. Метка соответствует вместимости колбы, указанной на штампе, при 20 °С. Колбы изготавливают со шлифами (пришлифованная пробка).

Мерные колбы применяют для приготовления стандартных растворов и разбавления растворов с точной концентрацией до определенного объема.

Наполняют мерную колбу сначала через воронку, последние 1–2 см<sup>3</sup> доливают осторожно капельной пипеткой, пока нижний мениск жидкости коснется кольцевой метки.



Нижний мениск жидкости должен располагаться строго на метке, глаза работающего при этом должны находиться на уровне метки мерной колбы (рис. 4).

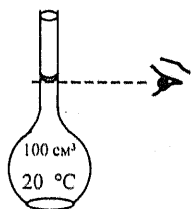


Рис. 4. Положение глаз при доведении уровня жидкости до метки

Мерную колбу закрывают пробкой, раствор тщательно перемешивают.

**Пипетка** в переводе с французского "*pipette*" означает *трубочка*. Применяется для точного измерения определенного объема раствора и перенесения его из одного сосуда в другой.

**Мерные пипетки** различают двух типов – *пипетки Мора* и *градуированные*. Пипетка Мора представляет собой стеклянную трубочку небольшого диаметра с расширением в средней части. Нижний конец пипетки слегка оттянут и имеет диаметр около 0,1 мм. В верхней части пипетки нанесена одна кольцевая метка, соответствующая вместимости пипетки при 20 °С. Вместимость пипеток Мора 1,00–100,00 см<sup>3</sup>.

Градуированные пипетки – стеклянные трубки с нанесенными на внешней стенке делениями шкалы. В зависимости от вме-

стимости пипеток ( $1,00\text{--}10,00\text{ см}^3$ ) цена деления различна ( $0,01\text{--}0,10\text{ см}^3$ ). Для точного измерения малых объемов применяются микропипетки вместимостью  $0,10$  и  $0,20\text{ см}^3$ .

Для наполнения пипетки нижний конец ее погружают в раствор и вытягивают его с помощью резиновой груши или специальных насадок.

☞ При отборе жидкости пипетка всегда должна находиться в строго вертикальном положении.

☞ Пипетка должна находиться в правой руке, резиновая груша – в левой. Раствор набирают так, чтобы его уровень был на  $2\text{--}3\text{ см}$  выше кольцевой метки. Затем вынимают грушу из отверстия пипетки, быстрым движением закрывают отверстие указательным (!) пальцем правой (!) руки, придерживая в то же время пипетку большим и средним пальцами.

Извлекая пипетку из раствора, слегка ослабляют нажим указательного пальца, в результате раствор медленно вытекает из пипетки. Как только нижний мениск жидкости окажется на одном уровне с меткой, указательный палец крепко прижимают (рис. 5).

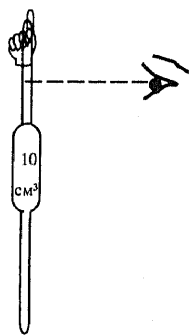


Рис. 5. Положение пипетки при установке мениска на уровне метки

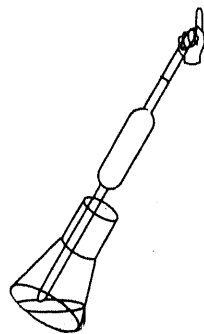



Рис. 6. Удаление раствора из пипетки



 Глаза работающего должны находиться на уровне метки.

Аккуратно переносят содержимое пипетки в колбу, отнимают палец и дают раствору из пипетки стечь по стенке колбы. После того, как раствор вытечет из пипетки, колбу слегка наклоняют, открывая ее дно, и трижды касаются открытого дна "носиком" пипетки (рис. 6). Оставшуюся в "носике" часть раствора не удаляют из пипетки: градуирование пипеток рассчитано именно на такой способ удаления остатка раствора.

Объем раствора, вытекающего из пипетки, зависит от способа удаления остатка раствора. Поэтому *не следует удалять остатки раствора из пипетки выдуванием или нагреванием рукой расширенной части пипетки.*

**Бюретки** предназначены для измерения объема титранта. В переводе с французского "burette" значит *склянка, графинчик*. Бюретки представляют собой градуированные стеклянные трубки вместимостью 10,00 – 100,0 см<sup>3</sup> с краном, зажимом или другим затвором. Основные деления нанесены, как правило, через каждый 1,0 см<sup>3</sup>, цена малого деления обычно составляет 0,10 см<sup>3</sup>, что позволяет измерять объем с точностью  $\pm 0,05$  см<sup>3</sup>. Для измерения малых объемов растворов применяют микробюретки вместимостью 1,000 – 5,000 см<sup>3</sup> с ценой деления 0,01 см<sup>3</sup>, точность отсчета при этом составляет  $\pm 0,005$  см<sup>3</sup>.


Бюретки бывают с притертыми кранами и без крана с оттянутым нижним концом, к которому с помощью резиновой трубки присоединяют оттянутую в капилляр стеклянную трубку ("носик"). При этом затвором является зажим Мора на резиновой трубке или стеклянная бусинка внутри нее (рис. 3). Если резиновую трубку, слегка нажав, оттянуть от бусинки, между ней и трубкой образуются небольшие каналы, через которые жидкость вытекает из бюретки.

Бюретки с кранами применимы для всех растворов, кроме щелочей, которые могут вызывать "заедание" притертых кранов. Для работы с растворами щелочей предназначены бюретки без крана с резиновыми насадками. При титровании растворами, ко-

которые могут разрушать резину (например, раствор иода), пользуются бюретками со стеклянными кранами.


При работе бюретки закрепляют на лабораторных штативах в "лапках". Необходимо следить за тем, чтобы бюретка располагалась без перекосов строго перпендикулярно поверхности стола.

Бюретки предназначены для ответственной работы – титрования, поэтому их следует содержать в особой чистоте. Из чистой бюретки жидкость вытекает равномерно, не оставляя на стенках капель. Вымытые бюретки не сушат, для удаления оставшейся воды их ополаскивают титрантом, предназначенным для данного титрования.

 Наполняют бюретку с помощью воронки, затем воронку удаляют из бюретки, так как во время титрования из воронки может стекать раствор и измерение объема будет неточным.

При заполнении бюретки раствором необходимо следить, чтобы в ее нижней части не оставались пузырьки воздуха. Из бюретки с краном воздух удаляют быстрым спусканием раствора (кран открывают полностью). Из бюреток без крана воздух удаляют, изогнув резиновую трубку с "носиком" так, чтобы она образовала с бюреткой сообщающийся сосуд, и кончик "носика" направлялся вверх в сторону от работающего и его соседей. Затем осторожно открывают зажим и вытесняют раствором весь воздух. Зажим закрывают, когда из "носика" вытекает жидкость. Для того, чтобы под бусинкой не скапливался воздух, при титровании следует нажимать на верхнюю часть затвора, а не на нижнюю.

После удаления из бюретки воздуха уровень раствора устанавливают на нуль. Бюретку заполняют так, чтобы уровень раствора был выше нулевого деления шкалы на 3–4 см. Затем, осторожно приоткрыв затвор, аккуратно устанавливают уровень жидкости, нижний мениск должен достигать нулевого деления.

 При отсчете по бюретке глаза работающего должны находиться точно на уровне мениска (рис. 7).

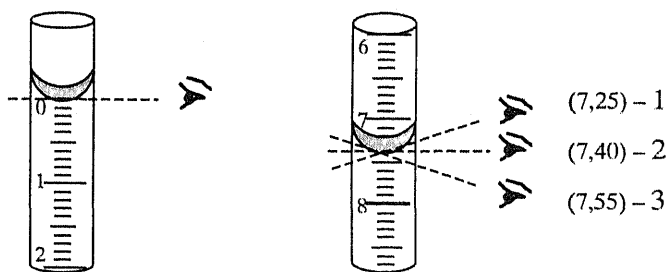


Рис. 7. Отсчет по бюретке при различных положениях глаз работающего; 2 – правильное положение, 1 и 3 – неправильные положения

Уровень прозрачных растворов устанавливают по нижнему мениску, сильноокрашенных или непрозрачных – по верхнему.


Титрование проводится равномерно, скорость вытекания раствора из бюретки должна быть небольшой, чтобы раствор успевал стекать со стенок. По той же причине отсчет по бюретке делают не ранее, чем через 30 с после окончания титрования.

☞ Перед каждым титрованием уровень раствора в бюретке устанавливают на нулевое деление шкалы, т. е. пользуются одной и той же частью бюретки.

### ПОДГОТОВКА МЕРНОЙ ПОСУДЫ К РАБОТЕ

Чистота посуды, предназначенной для количественного анализа, имеет большое значение. Перед анализом посуду тщательно моют теплой водой и ершом. Загрязненную посуду моют специальными средствами, к которым относятся мыло, растворы фосфата натрия, концентрированные растворы серной кислоты или щелочи. Вымытую посуду несколько раз ополаскивают водопроводной, затем дистиллированной водой. Посуда считается чистой, если на ее внутренних стенках не остается отдельных капель, а вода оставляет на них равномерную тонкую пленку.

Чистую посуду сушат на специальной доске с колышками или в штативе, перевернув вверх дном (холодная сушка). Для ускорения сушки посуду ополаскивают этиловым спиртом или диэтиловым эфиром, пары эфира удаляют продуванием воздуха из резиновой груши.

 Сушить точную мерную посуду в сушильном шкафу нельзя, так как при высокой температуре стекло деформируется, это изменяет вместимость посуды.

Мерные пипетки и бюретки можно не сушить, а ополаскивать перед анализом тем раствором, который в них будет помещен. Вся внутренняя поверхность пипетки или бюретки должна быть промыта соответствующим раствором.

Перед анализом мерную посуду проверяют. Для этого проводят ее градуировку.

*Градуировка мерных колб.* Чисто вымытую сухую колбу взвешивают на теххимических весах с точностью  $\pm 0,01$  г. Заполняют колбу дистиллированной водой до метки и вновь взвешивают. Рассчитывают массу воды по разности результатов взвешивания.

Измеряют температуру воды в колбе и по справочным данным (табл. 1) находят массу  $1 \text{ дм}^3$  воды или ее плотность при данной температуре.

Таблица 1

Зависимость массы  $1 \text{ дм}^3$  и плотности воды от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$m \text{ } 1 \text{ дм}^3 \text{ воды, г}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$m \text{ } 1 \text{ дм}^3 \text{ воды, г}$	$\rho, \text{ г/см}^3$
15	997,93	0,9979	23	996,61	0,9966
16	997,80	0,9978	24	996,39	0,9964
17	997,65	0,9977	25	996,18	0,9962
18	997,51	0,9975	26	995,94	0,9959
19	997,34	0,9973	27	995,70	0,9957
20	997,18	0,9972	28	995,45	0,9955
21	997,00	0,9970	29	995,19	0,9952
22	996,80	0,9968	30	994,92	0,9949

Рассчитывают истинную вместимость мерной колбы делением массы воды на ее плотность при данной температуре. Разность между истинной и теоретической вместимостью колбы составляет погрешность вместимости. Допустимые отклонения от номинальной вместимости колб при 20 °С приведены в табл. 2.

Таблица 2

Относительная погрешность вместимости мерных колб при 20 °С

$V, \text{ см}^3$	$\Delta V, \text{ см}^3$	$V, \text{ см}^3$	$\Delta V, \text{ см}^3$
25	$\pm 0,03$	250	$\pm 0,10$
50	$\pm 0,05$	500	$\pm 0,15$
100	$\pm 0,10$	1000	$\pm 0,30$
200	$\pm 0,10$	2000	$\pm 0,50$

Устанавливают, является ли эта погрешность допустимой. Если погрешность превышает указанное значение, добавляют в колбу воды до массы, которую она должна иметь в колбе данной вместимости при определенной температуре (табл. 1). Взвесив колбу с водой, на горлышко колбы наносят новую метку напильником или фтористоводородной кислотой.

*Градуировка мерных пипеток.* Заполняют пипетку дистиллированной водой до метки, воду выливают в бюкс, предварительно взвешенный на аналитических весах с точностью  $\pm 0,0010$  г. По разности результатов взвешивания рассчитывают массу воды. Пользуясь данными табл. 1, вычисляют истинную вместимость пипетки, как описано выше. Относительная погрешность вместимости мерных пипеток приведена в табл. 3.

Таблица 3

Относительная погрешность вместимости мерных пипеток  
при 20 °С

$V, \text{ см}^3$	$\Delta V, \text{ см}^3$	$V, \text{ см}^3$	$\Delta V, \text{ см}^3$
5	$\pm 0,01$	25	$\pm 0,04$
10	$\pm 0,02$	50	$\pm 0,05$
15	$\pm 0,03$	100	$\pm 0,08$
20	$\pm 0,03$		

Если относительная погрешность для данной пипетки превышает допустимое значение, показания пипетки необходимо исправить.

Поправку вводят одним из следующих способов:

1) вычислив истинную вместимость пипетки, во всех расчетах учитывают это значение;

2) на пипетку наносят новую метку на такой высоте, чтобы объем раствора соответствовал указанной на ней вместимости; место новой метки находят по внутреннему диаметру пипетки.

Высоту добавляемого столба жидкости ( $h$ , мм) рассчитывают по формуле:

$$h = \frac{\Delta V \cdot 4}{\pi \cdot d^2},$$

где  $d$  – внутренний диаметр пипетки, мм;  $\Delta V$  – вычисленная разность между истинной и теоретической вместимостью пипетки,  $\text{см}^3$ ; новую метку наносят на высоте  $h$ .

*Градуировка бюреток.* Взвешивают выливаемые из бюреток объемы дистиллированной воды, измеренные в различных интервалах шкалы. В предварительно взвешенный бюкс помещают 0 – 5  $\text{см}^3$  воды, затем 0 – 10  $\text{см}^3$ , 0 – 20  $\text{см}^3$  и т. д. Взвешивают на аналитических весах с точностью  $\pm 0,001$  г.

Для каждого объема делают два параллельных взвешивания. Зная массу воды, с учетом температуры рассчитывают ее объем и составляют таблицу поправок, которой пользуются при работе с бюреткой.

Допустимые отклонения от номинальной вместимости бюреток приведены в табл. 4.

Таблица 4

Относительная погрешность вместимости бюреток  
при 20 °С

$V, \text{см}^3$	$\Delta V, \text{см}^3$	$V, \text{см}^3$	$\Delta V, \text{см}^3$
10	$\pm 0,025$	50	$\pm 0,05$
25	$\pm 0,050$	100	$\pm 0,10$

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВЕСЫ, ПРАВИЛА ВЗВЕШИВАНИЯ

Взвешивание — сравнение массы данного предмета с известной массой разновесов, выраженной в определенных единицах (мг, г, кг). Весы являются важнейшим прибором в химической лаборатории. В зависимости от точности, с которой проводят взвешивание, различают технические и аналитические весы, их точность  $\pm 1 \cdot 10^{-2}$  г и  $\pm (2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-5})$  г соответственно.

Весы устанавливают в специальной комнате (весовой) на бетонной консоле, чтобы исключить вибрацию весов и малейшие колебания стрелки. Весы помещают в застекленный шкаф, предохраняющий их от пыли и движения воздуха.

Наибольшее распространение получили аналитические демпферные весы. Многие учебные и заводские лаборатории оснащены аналитическими весами 2 класса точности АДВ-200 (аналитические демпферные весы с предельной нагрузкой 200 г), рис. 8 или ВЛР-200 (весы лабораторные равноплечные). Особенность этих весов в том, что они имеют воздушные успокоители (демпферы), позволяющие весам быстро приходить в равновесие. Демпферы представляют собой широкие полые алюминиевые цилиндры, подвешенные к "сережкам" над чашками весов.

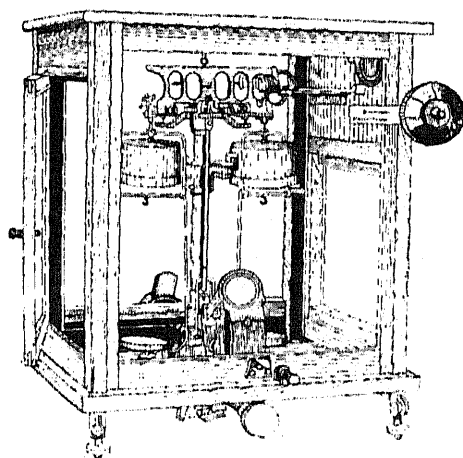


Рис. 8. Аналитические весы АДВ-200

Левая чашка весов предназначена для взвешиваемого предмета, правая – для разновесов. Набор разновесов массой 1; 2; 5; 10; 20; 50 и 100 г хранят в специальном футляре, где находится пинцет, которым разновесы помещают на правую чашку весов.

На правой "сережке" коромысла перпендикулярно к нему укрепляется металлическая планка, на которой находятся разновесы массой от 10 до 990 мг. Они имеют вид колец и опускаются на планку поворотом двух дисков в правой верхней части весов. Внешний (большой) диск позволяет нагружать на правую чашку весов десятые доли грамма, внутренний (малый) диск – сотые доли грамма. Общую массу разновесов находят по неподвижному указателю, расположенному около системы дисков. Например, указатель на внешнем диске показывает цифру 6, на внутреннем – 3. Это значит, что на правую чашку весов помещено 0,63 г.

Тысячные и десяти тысячные доли грамма устанавливают по отклонению стрелки на *вейтографе* – оптическом приборе со световым экраном. На экране вейтографа видно увеличенное изображение микрошкалы, укрепленной на стрелке весов. Большие деления шкалы соответствуют тысячным долям грамма, малые – десяти тысячным. Цена деления шкалы 0,0001 г. Предположим, что стрелка на вейтографе отклонилась в положительную сторону на 56, следовательно, на правую чашку весов помещено  $0,63 + 0,0056 = 0,6356$  г.

Включают и выключают весы дисковой рукояткой *арретира*, прикрепленной к нижней поверхности стеклянной плиты, на которой монтируются весы. Поворотом рукоятки арретира до конца против часовой стрелки весы включают, поворотом до щелчка по часовой стрелке – выключают.

Для ускорения взвешивания на аналитических весах рекомендуется предварительно взвешивать предмет на техникохимических весах, чтобы знать его приблизительную массу.

Принцип демпферных весов находится в основе работы современных аналитических весов отечественного и зарубежного производства (ВЛР-200, WP-11, WP-34 и др.). Общий вид весов WP-11, Польша) представлен на рис. 9.



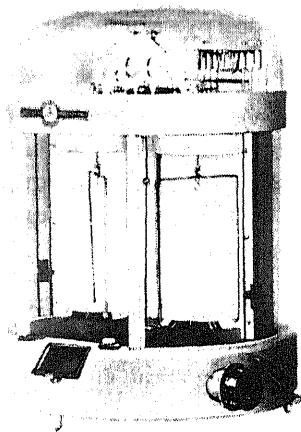



Рис. 9. Аналитические весы WP-11

*При взвешивании на аналитических весах соблюдают следующий порядок работы.*

1. Весы подключают к электрической сети.
2. Футляр с разновесами помещают справа, взвешиваемый предмет — слева.
3. Проверяют состояние весов: чашки весов должны быть чистыми.


4. Регулируют положение нулевой точки. Не открывая дверок шкафа, включают весы осторожным поворотом рукоятки арретира против часовой стрелки до отказа. При этом автоматически включается лампочка осветителя, на экране вейтографа появляется увеличенное изображение микрошкалы, прикрепленной к стрелке весов. Изображение шкалы перемещается вдоль экрана, пока стрелка колеблется. При установившемся равновесии нулевая отметка шкалы должна совпадать с вертикальной риской на экране. Если такого совпадения нет, его нужно добиться, вращая головку регулировочного винта, расположенную снаружи на нижней доске весов.

5. Весы отключают поворотом рукоятки арретира по часовой стрелке до щелчка.


 Нагружать или разгружать включенные весы категорически запрещается!

6. Открывают левую боковую дверку, помещают взвешиваемый предмет в центр левой чашки весов, закрывают дверку.

7. Открывают правую дверку и приступают к взвешиванию, разновесы вынимают из футляра обязательно пинцетом и помещают их в центр правой чашки.

 Прикасаться руками к разновесам нельзя, это может изменить их массу.

8. Закрыв дверку шкафа, устанавливают десятые и сотые доли грамма. Поворачивают внешний диск против часовой стрелки, совмещают неподвижный указатель с цифрами диска. После каждого совмещения весы включают и наблюдают отклонение стрелки. Если стрелка отклоняется вправо, на перекладине правой чашки недостаточно разновесов, добавляют следующий по порядку разновес. Когда последний добавляемый кольцевой разновес окажется избыточным (стрелка весов отклоняется влево), его снимают, оставляя на перекладине предыдущий разновес.

 При каждом повороте диска весы предварительно отключают.

9. Когда число десятых долей грамма установлено, приступают к нахождению сотых долей грамма с помощью внутреннего диска описанным выше способом (с. 28).

10. Весы включают и после прекращения колебаний отмечают положение риски на световой шкале вейтографа. В зависимости от знака на шкале ("+" или "-") соответствующую величину прибавляют или вычитают из массы разновесов.

11. Записывают в лабораторный журнал массу разновесов на правой чашке весов, показания внешнего и внутреннего дисков и шкалы вейтографа. Например, на чашке весов находятся разновесы 10 и 2 г, показания внешнего диска 6, внутреннего – 8, отсчет по шкале вейтографа +24. Следовательно, общая масса взвешиваемого предмета 12,6824 г.

12. Весы отключают поворотом рукоятки до отказа по часовой стрелке. Открывают правую дверку и пинцетом снимают разновесы с правой чашки весов, полностью удаляют нагрузку с правой чашки (система дисков). Нулевые деления обоих дисков совмещают с неподвижным указателем. Закрывают правую дверку весов.

13. Открывают левую дверку весов, снимают с чашки взвешиваемый предмет, дверку закрывают.

14. Футляр с разновесами закрывают, весы отключают от электрической сети.

#### *Общие правила работы на аналитических весах.*

1. Нагрузка на чашки весов не должна превышать предельной для данной системы весов.

2. При работе на весах необходимо проявлять осторожность, не делать резких движений.

3. Весы всегда должны находиться в чистоте. При попадании на чашку весов сыпучих веществ их удаляют специальной кисточкой или перышком.

4. Взвешиваемый предмет и разновесы помещают на чашки весов и снимают с них только при закрытом арретире.

5. Для взвешивания необходимо пользоваться чистой сухой посудой (бюкс, стакан, часовое стекло, тигель), помещать вещества непосредственно на чашку весов запрещено. Летучие и гигроскопичные вещества следует взвешивать только в закрытых бюксах.

6. Температура взвешиваемого предмета и окружающей среды должна быть одинакова. Нельзя взвешивать теплые предметы и растворы!

7. Все дверки весов во время взвешивания должны быть закрыты.

8. Аналитические разновесы необходимо брать только пинцетом, после взвешивания разновесы сразу помещать в футляр.

9. Все взвешивания для данного анализа следует проводить на одних и тех же весах.



## ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

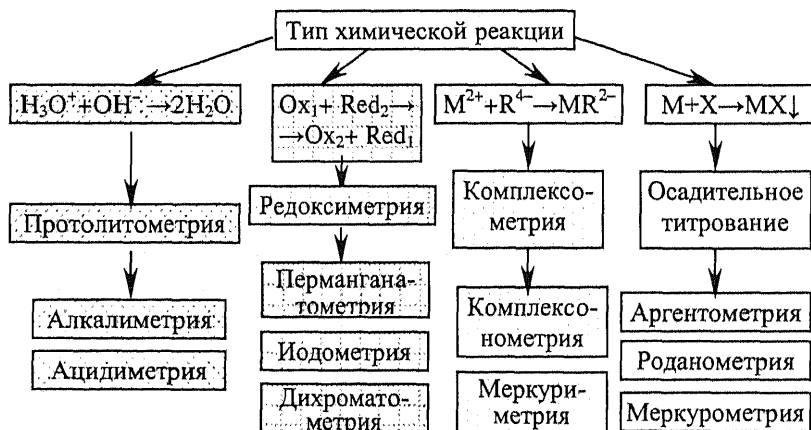
Химические методы обнаружения и определения основаны на химических реакциях четырех типов: *кисотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования и осаждения*. Наибольшее значение среди химических методов анализа имеют гравиметрический и титриметрический методы, они называются *классическими*.

*Гравиметрический (весовой) метод* заключается в выделении определяемого вещества в чистом виде (с помощью реакции осаждения) и его взвешивании. Гравиметрия – точный и абсолютный (безэталонный) метод, его недостаток – длительность определения, особенно при серийных анализах большого количества проб.

*Титриметрический (объемный) метод* состоит в том, что раствор с известной концентрацией (*титрант*) добавляют небольшими порциями к анализируемому раствору. Этот процесс называется *титрованием*. Титриметрия по точности уступает гравиметрическому методу, однако отличается высокой экспрессностью.

## ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Классификация методов  
в соответствии с типом химических реакций



Подгруппы методов называются в соответствии с названием титрантов.

По способу выполнения различают *прямое* и *обратное титрование*, метод *замещения*.

*Варианты титриметрического анализа.*

♦ *Метод пипетирования.* Титруют несколько раз одинаковые порции раствора, отбираемого пипеткой из мерной колбы определенной вместимости, в которой растворена масса навески определяемого вещества. Концентрацию анализируемого раствора рассчитывают по закону эквивалентов с учетом результатов титрования. Например, при определении концентрации раствора HCl путем титрования раствором NaOH математическая запись закона эквивалентов по методу пипетирования имеет вид:

$$c(1/1\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = c(1/1\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) .$$

♦ *Метод отдельных навесок.* Несколько навесок вещества, взвешенных на аналитических весах, растворяют в произвольном объеме растворителя и титруют каждый раствор. Массу вещества, вступившего в химическую реакцию, рассчитывают по закону эквивалентов:

$$\frac{m(\text{HCl})}{M(1/1\text{HCl})} = \frac{c(1/1\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} .$$

Метод пипетирования более экспрессен и менее трудоемок, но уступает в точности методу отдельных навесок.

## СПОСОБЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТИТРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

Точность титриметрических определений обуславливается точностью установления концентрации рабочего раствора (титранта). Точную концентрацию рабочего раствора находят с помощью стандартного раствора. *Титрованные* (с известным титром) растворы готовят следующими способами.

1. *Приготовление титрованного раствора по точной навеске стандартного вещества.* Рассчитывают массу навески стандартного вещества, необходимую для приготовления раствора заданной концентрации в заданном объеме раствора. Массу навески вещества, взятую на аналитических весах, количественно

(полностью) переносят в мерную колбу заданной вместимости, растворяют в небольшом объеме воды, доводят до метки дистиллированной водой (рис. 10).

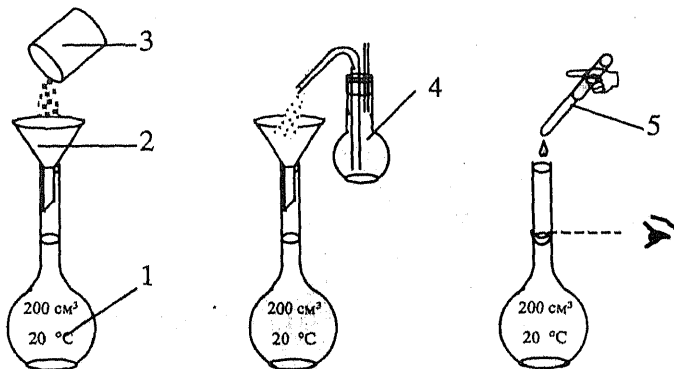


Рис. 10. Приготовление стандартного раствора: 1 – мерная колба; 2 – воронка; 3 – стаканчик или бюкс с навеской; 4 – промывалка с дистиллированной водой; 5 – капельная пипетка

Приготовленный таким способом раствор называется *стандартным* или *с приготовленным титром*.

Так готовят растворы только из стандартных (исходных) веществ, отвечающих следующим *требованиям*:

- ♦ состав соединения должен точно соответствовать химической формуле, например  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;

- ♦ вещество должно быть химически чистым (массовая доля примесей не выше 0,05 %) или должен быть известен простой способ очистки вещества от примесей;

- ♦ вещество должно быть химически устойчивым при хранении (не изменяться при высушивании, не быть гигроскопичным, не взаимодействовать с компонентами воздуха);

- ♦ вещество должно иметь по возможности большую молекулярную массу, чтобы уменьшить погрешность при взвешивании.

2. Приготовление рабочего раствора по неточной навеске (KOH, NaOH) или разбавлением более концентрированного раствора (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>). При этом нет необходимости отбирать точную навеску вещества, так как при всей тщательности взвешивания из таких веществ нельзя получить раствор с точной концентрацией. Поэтому для приготовления рабочих растворов навеску взвешивают на технических весах и применяют неточную мерную посуду. Для стандартизации рабочего раствора его титруют стандартным раствором. Такие растворы называют стандартизованными или с установленным титром.

3. Приготовление титрованного раствора из фиксанала. Фиксанал – запаянная ампула, в которой находится точно известное количество вещества или раствора (0,1 моль-экв). Содержимое ампулы количественно переводят в мерную колбу заданного объема, разбивая ампулу о вложенный в воронку боек (рис. 11). Вторым бойком разбивают верхнее углубление ампулы, с помощью промывалки через отверстие тщательно промывают ампулу. Для промывки рекомендуется не менее, чем 6-кратный объем воды (по сравнению с вместимостью ампулы). Раствор доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Из фиксанала готовят как стандартные, так и рабочие растворы. Это быстрый и достаточно точный способ приготовления титрованных растворов.

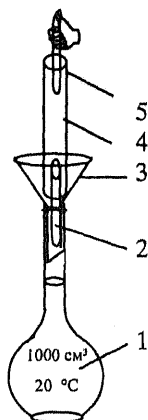


Рис. 11. Приготовление раствора из фиксанала: 1 – мерная колба; 2 – нижний боек; 3 – воронка; 4 – ампула с веществом; 5 – верхний боек

## ПРОГРАММА ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ

### ВАРИАНТ № 1

1. Укажите весы и мерную посуду для приготовления стандартного раствора.

1. Технические весы, мерный цилиндр.
2. Аналитические весы, мерный цилиндр.
3. Аналитические весы, мерная колба.
4. Технические весы, мерная колба.

2. Какова точность взвешивания на аналитических демпферных весах?

- |                   |                   |
|-------------------|-------------------|
| 5. $\pm 0,0020$ . | 7. $\pm 0,0002$ . |
| 6. $\pm 0,0001$ . | 8. $\pm 0,0010$ . |

3. Какая посуда неприменима для точного измерения объема?

- |                    |              |
|--------------------|--------------|
| 9. Мерный цилиндр. | 11. Пипетка. |
| 10. Мерная колба.  | 12. Бюретка. |

4. Рассчитайте массу навески вещества (г), необходимую для приготовления 1 дм<sup>3</sup> раствора с титром 0,00100 г/см<sup>3</sup>.

- |             |              |
|-------------|--------------|
| 13. 0,1000. | 15. 10,0000. |
| 14. 1,0000. | 16. 0,01000. |

5. Вычислите молярную концентрацию раствора уксусной кислоты, в 100 см<sup>3</sup> которого содержится 0,12 г кислоты.

- |            |           |
|------------|-----------|
| 17. 0,020. | 19. 2,00. |
| 18. 0,010. | 20. 0,20. |

### ВАРИАНТ № 2

1. Какие весы и мерная посуда применяются для приготовления рабочего раствора?

1. Технические весы, мерная колба.
2. Аналитические весы, мерный цилиндр.
3. Аналитические весы, мерная колба.
4. Технические весы, мерный цилиндр.



2. Какое приспособление аналитических весов служит для фиксирования и изменения массы навески на 0,01 г?

5. Внешний диск.

7. Вейтограф.

6. Внутренний диск.

8. Разновесы.

3. Какова точность измерения объема раствора по бюретке вместимостью 25 см<sup>3</sup>?

9. 0,01.

11. 0,05.

10. 0,10.

12. 1,00.

4. Рассчитайте титр (г/см<sup>3</sup>) раствора безводной щавелевой кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,0100 моль/дм<sup>3</sup>.

13.  $4,5 \cdot 10^{-2}$ .

15.  $9,0 \cdot 10^{-3}$ .

14.  $4,5 \cdot 10^{-4}$ .

16.  $9,0 \cdot 10^{-4}$ .

5. Вычислите массу (г) навески гидроксида натрия, необходимую для приготовления 2 дм<sup>3</sup> раствора с молярной концентрацией 0,2 моль/дм<sup>3</sup>.

17. 16,0.

19. 0,016.

18. 1,60.

20. 160,0.

### ВАРИАНТ № 3

1. Укажите вещество, из которого можно приготовить стандартный раствор.

1. Уксусная кислота.

3. Тетраборат натрия.

2. Молочная кислота.

4. Гидроксид натрия.

2. Какая посуда не относится к точной мерной посуде?

5. Пипетка Мора.

7. Мерная колба.

6. Бюретка.

8. Мерный цилиндр.

3. На чашке аналитических весов находятся разновесы 10 и 1 г, показания внешнего диска – 7, внутреннего – 5, шкалы вейтографа – 08. Укажите массу взвешиваемого предмета.

9. 11,5708.

11. 11,5780.

10. 11,7508.

12. 11,7580.

4. Закончите определение: молярная концентрация показывает, сколько...

- 13. ...граммов вещества содержится в 100 г раствора.
- 14. ...граммов вещества содержится в 1 дм<sup>3</sup> раствора.
- 15. ...моль вещества содержится в 1 дм<sup>3</sup> раствора.
- 16. ...моль вещества содержится в 1 см<sup>3</sup> раствора.

5. Вычислите титр (г/см<sup>3</sup>) децимолярного раствора молочной кислоты  $\text{CH}_3\text{CHONCOOH}$ .

- 17. 0,09000.
- 18. 0,00450.
- 19. 0,04500.
- 20. 0,00900.

#### ВАРИАНТ № 4

1. При отсчете по бюретке глаза работающего находились выше уровня мениска. Какой получен результат?

- 1. Правильный.
- 2. Завышенный.
- 3. Заниженный.
- 4. Положение глаз не имеет значения.

2. Какая посуда применяется для отбора пробы при титровании?

- 5. Бюретка.
- 6. Пипетка.
- 7. Мерная колба.
- 8. Мерный цилиндр.

3. На сколько г изменится нагрузка на правую чашку аналитических весов при повороте внутреннего диска на 6 делений?

- 9. 0,6000.
- 10. 0,0060.
- 11. 0,0600.
- 12. 0,0006.

4. Содержимое фиксанала количественно переведено в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Какова молярная концентрация полученного раствора?

- 13. 0,2000.
- 14. 0,0500.
- 15. 0,1000.
- 16. 0,5000.

5. Рассчитайте массу навески хлорида натрия (г), необходимую для приготовления 250 г раствора с массовой долей 8 %.

- 17. 8,00.
- 18. 3,20.
- 19. 16,00.
- 20. 20,00.

## ВАРИАНТ № 5

1. Какая посуда применяется для приготовления раствора с установленным титром?

1. Мерная колба.

3. Пипетка.

2. Мерный цилиндр.

4. Бюретка.

2. Укажите вещество, по точной навеске которого можно приготовить титрованный раствор.

5.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

7.  $\text{HCl}$ .

6.  $\text{NaOH}$ .

8.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

3. На чашке аналитических весов находятся разновесы 50, 5 и 1 г, показания внешнего диска – 5, внутреннего – 3, шкалы вейтрографа – 60. Укажите массу взвешиваемого предмета.

9. 55, 5360.

11. 56,3560.

10. 56, 5306.

12. 56,5360.

4. Температура дистиллированной воды при приготовлении титрованного раствора  $30^\circ\text{C}$ . Изменится ли титр раствора по сравнению с расчетным?

13. Да, титр раствора занижен.

14. Нет, титр раствора соответствует расчетному.

15. Да, титр раствора завышен.

16. Титр не зависит от температуры раствора.

5. Рассчитайте молярную концентрацию раствора (моль/дм<sup>3</sup>) щавелевой кислоты, в 500 см<sup>3</sup> которого содержится 2,5200 г двуводного кристаллогидрата кислоты.

17. 0,04000.

19. 0,0200.

18. 0,08000.

20. 0,4000.

## ВАРИАНТ № 6

1. Какая посуда ополаскивается титрантом перед титрованием?

1. Пипетка.

3. Бюретка.

2. Колба для титрования.

4. Мерная колба.

2. Укажите правильный способ взвешивания гигроскопического вещества на аналитических весах.

- |                          |                       |
|--------------------------|-----------------------|
| 5. В химическом стакане. | 7. На часовом стекле. |
| 6. В закрытом бюксе.     | 8. На кальке.         |

3. Каково соотношение между молярными концентрациями эквивалента и объемами растворов?

9. Объемы растворов и их концентрации не связаны между собой.
10. Объемы растворов прямо пропорциональны концентрациям.
11. Объемы растворов обратно пропорциональны концентрациям.
12. Характер соотношения зависит от природы вещества.

4. Укажите правильно записанную массу исходного вещества (г), взвешенного на аналитических весах с допустимой погрешностью.

- |                            |                           |
|----------------------------|---------------------------|
| 13. $10,7482 \pm 0,0001$ . | 15. $10,7482 \pm 0,020$ . |
| 14. $10,7482 \pm 0,0002$ . | 16. $10,7482 \pm 0,002$ . |

5. Рассчитайте титр ( $\text{г/см}^3$ )  $0,02 \text{ моль/дм}^3$  раствора уксусной кислоты.

- |                           |                           |
|---------------------------|---------------------------|
| 17. $1,2 \cdot 10^{-3}$ . | 19. $1,2 \cdot 10^{-2}$ . |
| 18. $0,6 \cdot 10^{-3}$ . | 20. $6,0 \cdot 10^{-3}$ . |

#### ВАРИАНТ № 7

1. Какая посуда применяется для точного измерения объема раствора?

- |                          |                       |
|--------------------------|-----------------------|
| 1. Пипетка.              | 3. Мерный цилиндр.    |
| 2. Колба для титрования. | 4. Химический стакан. |

2. По какой формуле рассчитывают титр раствора, приготовленного из стандартного вещества?

$$5. T = \frac{m \cdot V}{1000}.$$

$$7. T = \frac{m}{V}.$$

$$6. T = \frac{c \cdot V}{1000}.$$

$$8. T = m \cdot V.$$

3. Укажите способ приготовления титрованного раствора.

9. Массу навески щавелевой кислоты взвешивают на аналитических весах и растворяют в мерной колбе.
10. Концентрированный раствор хлористоводородной кислоты отмеряют мерным цилиндром и разбавляют водой в мерной колбе.
11. Массу навески гидроксида натрия взвешивают на аналитических весах и растворяют в мерной колбе.
12. Массу навески тетрабората натрия взвешивают на аналитических весах и растворяют в мерном цилиндре.

4. На чашке аналитических весов находятся разновесы 5, 2 и 1 г, показания внешнего диска – 7, внутреннего – 30, шкалы вейтрографа – 12. Какова масса взвешиваемого предмета?

13. 7, 7312.

15. 8,7312.

14. 8, 3712.

16. 8,73012.

5. Какие объемы (см<sup>3</sup>) децимолярного раствора уксусной кислоты и воды соответственно следует взять для приготовления 500 см<sup>3</sup> раствора с молярной концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup>?

17. 100 и 400.

19. 10 и 490.

18. 250 и 250.

20. 400 и 100.

### ВАРИАНТ № 8

1. Укажите ошибку при работе с мерной колбой.

1. Перед приготовлением раствора колбу ополоснули дистиллированной водой.
2. Раствор готовили при 20 °С.
3. Уровень раствора отметили по верхнему мениску.

4. Мерную колбу применили для разбавления стандартного раствора.
2. Укажите вещество, по которому устанавливают титр рабочих растворов кислот.
- |                       |                       |
|-----------------------|-----------------------|
| 5. Гидроксид натрия.  | 7. Гидроксид калия.   |
| 6. Тетраборат натрия. | 8. Гидроксид аммония. |
3. Какова концентрация (моль/дм<sup>3</sup>) раствора щавелевой кислоты, приготовленного из фиксанала в мерной колбе вместимостью 2 дм<sup>3</sup>?
- |             |              |
|-------------|--------------|
| 9. 0,05000. | 11. 0,1000.  |
| 10. 0,2000. | 12. 0,02500. |
4. Как изменится нагрузка (г) на правую чашку аналитических весов при повороте внешнего диска на 2 деления?
- |             |             |
|-------------|-------------|
| 13. 0,0020. | 15. 0,0002. |
| 14. 0,2000. | 16. 0,0200. |
5. Рассчитайте массу навески карбоната натрия (г), необходимую для приготовления 200 см<sup>3</sup> раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,2000 моль/дм<sup>3</sup>.
- |             |             |
|-------------|-------------|
| 17. 0,2120. | 19. 4,2400. |
| 18. 2,2412. | 20. 2,1200. |

#### ВАРИАНТ № 9

1. Укажите мерную посуду для неточного измерения объема раствора.
- |                    |                  |
|--------------------|------------------|
| 1. Пипетка.        | 3. Бюретка.      |
| 2. Мерный цилиндр. | 4. Мерная колба. |
2. Какое вещество применяется для стандартизации рабочего раствора гидроксида натрия?
- |  |  |
|--|--|
| 5. CH <sub>3</sub> COOH.   | 7. H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O. |
| 6. Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O. | 8. HCl.  |

3. Укажите правильную запись титра раствора.

- |              |              |
|--------------|--------------|
| 9. 0,003200. | 11. 0,0032.  |
| 10. 0,032.   | 12. 0,00320. |

4. Масса взвешиваемого предмета изменилась на 0,001 г. Какое приспособление аналитических весов служит для измерения массы данного предмета?

- |                |                      |
|----------------|----------------------|
| 13. Разновесы. | 15. Внутренний диск. |
| 14. Вейтограф. | 16. Внешний диск.    |

5. Рассчитайте молярную концентрацию (моль/дм<sup>3</sup>) раствора аскорбиновой кислоты C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, в 200 см<sup>3</sup> которого содержится 0,352 г препарата.

- |              |               |
|--------------|---------------|
| 17. 0,01000. | 19. 0,02000.  |
| 18. 0,1000.  | 20. 0,002000. |

#### ВАРИАНТ № 10

1. Укажите правильную запись измерения объема раствора по бюретке вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

- |           |            |
|-----------|------------|
| 1. 15,3.  | 3. 15,35.  |
| 2. 15,32. | 4. 15,320. |

2. Какие весы и посуда применяются для приготовления раствора с установленным титром?

5. Аналитические весы, мензурка.
6. Технические весы, мерный цилиндр.
7. Технические весы, мерная колба.
8. Аналитические весы, мерная колба.

3. Температура дистиллированной воды при приготовлении титрованного раствора 17 °С. Изменится ли титр приготовленного раствора по сравнению с расчетным титром?

9. Да, титр раствора занижен.
10. Нет, титр раствора соответствует расчетному.
11. Титр не зависит от температуры раствора.
12. Да, титр раствора завышен.

4. Укажите правильно записанную массу навески вещества (г), если на правой чашке аналитических весов разновесов нет, показания внешнего диска – 9, внутреннего – 30, вейтрографа – 10.

13. 9,3100.

15. 0,0931.

14. 0,9301.

16. 0,9310.

5. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , титр которого  $3,82 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$ .

17. 0,02000.

19. 0,2000.

18. 0,1000.

20. 0,0100.

### ВАРИАНТ № 11

1. Укажите посуду, которую ополаскивают перед титрованием титруемым раствором.

1. Коническая колба.

3. Бюретка.

2. Пипетка Мора.

4. Мерная колба.

2. Какое нарушение правил работы допущено в весовой комнате?

5. Аналитические весы установлены на специальной консоле.

6. Для взвешивания гидроксида натрия применен закрытый бюкс.

7. Взвешивание и приготовление раствора проведены в весовой комнате.

8. Разновесы из футляра взяты пинцетом.

3. Закончите определение: титром называется число...

9. ...миллиграммов вещества, содержащееся в 1  $\text{дм}^3$  раствора.

10.... граммов вещества, содержащееся в 1  $\text{дм}^3$  раствора.

11....граммов вещества, содержащееся в 1  $\text{см}^3$  раствора.

12....граммов вещества, содержащееся в 100 г раствора.

4. До какого объема ( $\text{см}^3$ ) следует разбавить 10  $\text{см}^3$  0,1 моль/ $\text{дм}^3$  раствора уксусной кислоты, чтобы получить раствор с концентрацией 0,02 моль/ $\text{дм}^3$ ?

13. 50.

15. 75.

14. 500.

16. 100.



5. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора оксалата натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , полученного растворением навески 6,7000 г в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup>.

17. 0,01000.

19. 0,1000.

18. 0,05000.

20. 0,2000.

### ВАРИАНТ № 12

1. Укажите цену деления вейтографа аналитических весов 2-го класса точности.

1.  $\pm 0,0020$ .

3.  $\pm 0,0002$ .

2.  $\pm 0,0001$ .

4.  $\pm 0,0010$ .

2. Как правильно приготовить титрованный раствор?

1. Массу навески перенести в мерную колбу, постепенно при перемешивании растворить и раствор довести до метки дистиллированной водой.

6. Массу навески перенести в мерный цилиндр, довести дистиллированной водой до требуемого объема.

7. Массу навески перенести в мерную колбу, раствор довести до метки дистиллированной водой.

8. Массу навески перенести в мензурку, добавить при перемешивании требуемый объем дистиллированной воды.

3. По какой формуле рассчитывают титр раствора по известной концентрации?

$$9. T = \frac{c \cdot V}{1000}.$$

$$11. T = \frac{c \cdot M}{1000}.$$

$$10. T = \frac{c \cdot 1000}{M}.$$

$$12. T = c \cdot V.$$

4. На чашке аналитических весов находятся разновесы 10 и 1 г, показания внешнего диска – 1, внутреннего – 7, шкалы вейтографа – 07. Укажите массу предмета (г).

13. 11,7170.

15. 11,0177.

14. 11,1770.

16. 11,1707.

5. Какая масса гидроксида натрия (г) содержится в 500 см<sup>3</sup> раствора с концентрацией 0,02 моль/дм<sup>3</sup>?

17. 0,40.

19. 2,00.

18. 4,00.

20. 0,20.

### ВАРИАНТ № 13

1. Укажите преимущество метода отдельных навесок по сравнению с методом пипетирования.

1. Высокая чувствительность.

3. Точность.

2. Преимущества нет.

4. Экспрессность.

2. Как приготовить 100 см<sup>3</sup> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора из 1 моль/дм<sup>3</sup> раствора?

5. Отмерить мерным цилиндром 10 см<sup>3</sup> раствора, поместить в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, довести раствор до метки дистиллированной водой.

6. Пипеткой перенести 10 см<sup>3</sup> раствора в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, довести объем раствора до метки дистиллированной водой.

7. Пипеткой перенести 10 см<sup>3</sup> раствора в мерный цилиндр, добавить дистиллированную воду до требуемого объема.

8. Мерной пробиркой отмерить 10 см<sup>3</sup> раствора, перенести в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, довести до метки дистиллированной водой.

3. Укажите вещество, из которого нельзя приготовить стандартный раствор.

9. Гидроксид натрия.

11. Тетраборат натрия.

10. Щавелевая кислота.

12. Карбонат натрия.

4. Рассчитайте титр (г/см<sup>3</sup>) раствора винной кислоты (СНОН)<sub>2</sub>(СООН)<sub>2</sub> с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/дм<sup>3</sup>.

13. 0,07500.

15. 0,003750.

14. 0,03750.

16. 0,007500.

5. Какой объем воды ( $\text{см}^3$ ) необходимо добавить к  $20 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ моль/дм}^3$  раствора уксусной кислоты, чтобы получить  $0,05 \text{ моль/дм}^3$  раствор?

17. 10.

19. 15.

18. 20.

20. 40.

#### ВАРИАНТ № 14

1. Какая посуда применяется для разбавления титрованного раствора?

1. Мерный цилиндр, мерная колба.

2. Мерная пипетка, мензурка.

3. Мерная пробирка, мерный цилиндр.

4. Мерная пипетка, мерная колба.

2. При отсчете по бюретке глаза работающего находились ниже уровня мениска. Какой получен результат?

5. Правильный.

7. Положение глаз не имеет значения.

6. Завышенный.

8. Заниженный.

3. На сколько г изменится нагрузка на правую чашку аналитических весов при повороте внутреннего диска на 4 деления?

9. 0,4000.

11. 0,0040.

10. 0,0400.

12. 0,0004.

4. Какое требование обязательно для стандартных веществ?

13. Небольшая молярная масса.

14. Хорошая растворимость в воде.

15. Химическая чистота.

16. Отсутствие кристаллизационной воды.

5. Приготовлен раствор  $\text{NaOH}$  с массовой долей 4 % ( $\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$ ). Вычислите молярную концентрацию раствора.

17. 1,0400.

19. 0,1040.

18. 0,0010.

20. 0,5200.

## ВАРИАНТ № 15

1. Какая посуда применяется для приготовления раствора из фиксанала?

- |                      |                       |
|----------------------|-----------------------|
| 1. Коническая колба. | 3. Мерная колба.      |
| 2. Мерный цилиндр.   | 4. Химический стакан. |

2. Укажите правильную запись объема раствора по бюретке вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

- |          |           |
|----------|-----------|
| 5. 9,75. | 7. 9,7.   |
| 6. 9,78. | 8. 9,725. |

3. Закончите определение: титрованным называется раствор...

9. ...приготовленный разбавлением более концентрированного раствора хлористоводородной кислоты.
10. ...приготовленный из навески щавелевой кислоты, взвешенной на аналитических весах и растворенной в химическом стакане.
11. ...приготовленный из навески хлорида натрия, взвешенной на технохимических весах и растворенной в мерной колбе.
12. ...приготовленный разбавлением концентрированного раствора гидроксида натрия и оттитрованный раствором щавелевой кислоты.

4. Рассчитайте массу навески хлорида натрия (г), необходимую для приготовления 2 дм<sup>3</sup> раствора с титром 0,001 г/см<sup>3</sup>.

- |            |             |
|------------|-------------|
| 13. 2,000. | 15. 0,0200. |
| 14. 0,002. | 16. 0,5000. |

5. Вычислите молярную концентрацию (моль/дм<sup>3</sup>) раствора карбоната кальция, приготовленного растворением навески массой 5,2000 г в мерной колбе вместимостью 500 см<sup>3</sup>.

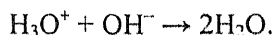
- |             |             |
|-------------|-------------|
| 17. 1,0400. | 19. 0,1040. |
| 18. 0,0208. | 20. 0,2080. |



# КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ (ПРОТОЛИТОМЕТРИЯ)

## ОСНОВЫ МЕТОДА

Метод основан на протолитической реакции в водном растворе:



Реакция протекает между веществами с кислотными и основными свойствами. В соответствии с природой титранта методы протолитометрии делятся на *ацидиметрию* (титрант – кислота, от латинского слова "acid") и *алкалиметрию* (титрант – щелочь, от латинского слова "alkaly"). Краткая характеристика методов представлена в табл. 5.

Таблица 5

Характеристика методов протолитометрии

Метод	Титрант	Стандартное вещество	Объект анализа
Алкалиметрия	NaOH	Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; янтарная кислота $\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_4$	Сильные и слабые кислоты; соли, образованные слабыми основаниями и сильными кислотами
Ацидиметрия	HCl	Карбонат натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; Тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Сильные и слабые основания; соли, образованные слабыми кислотами и сильными основаниями

Растворы, применяемые в протолитометрии, не имеют окраски, поэтому для визуального фиксирования конечной точки титрования (*точки эквивалентности*) применяют кислотно-основные индикаторы.

*Кислотно-основные индикаторы (pH-индикаторы)* – органические кислоты и основания, изменение окраски которых зависит от pH среды. Молекулярная и ионная формы индикаторов имеют различную окраску. Кроме того, изменение окраски связано с таутомерией молекул индикатора. Существуют *одноцветные индикаторы*, бесцветные в кислой среде и окрашенные в щелочной (например, фенолфталеин), и *двухцветные* (например, метиловый оранжевый), характеризующиеся различной окраской в кислых и щелочных растворах (табл. 6).

Таблица 6

Некоторые кислотно-основные индикаторы

Индикатор	$\Delta pH$	Изменение окраски	Окраска в точке эквивалентности
Метиловый фиолетовый	0–1,8	Желтая–фиолетовая	Зеленая
Тимоловый синий	1,2–2,8	Красная–желтая	Оранжевая
Метиловый оранжевый	3,1–4,4	Красная–желтая	Оранжевая
Бромкрезоловый зеленый	3,9–5,4	Желтая–синяя	Зеленая
Метиловый красный	4,4–6,2	Красная–желтая	Оранжевая
Бромтимоловый синий	6,0–7,6	Желтая–синяя	Зеленая
Тимоловый синий	8,0–9,6	Желтая –красная	Оранжевая
Фенолфталеин	8,2–9,8	Бесцветная–красная	Розовая
Тимолфталеин	9,3–10,5	Бесцветная–синяя	Голубая
Ализариновый желтый	9,7–10,8	Желтая –красная	Оранжевая

Каждый индикатор характеризуется *интервалом перехода окраски* – интервалом значений pH, внутри которого индикатор изменяет окраску, за его пределами преобладает одна из форм индикатора. Интервал перехода окраски ( $\Delta pH$ ) рассчитывают по формуле:

$$\Delta pH = pK_i \pm 1,$$

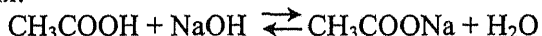
где  $pK_i = -\lg K_i$ ;  $K_i$  – константа ионизации индикатора.

Интервал перехода окраски зависит от природы индикатора и его свойств. Чем меньше интервал перехода окраски, тем ценнее индикатор. Значение рН, при котором заканчивается титрование в присутствии данного индикатора, называется показателем титрования (рТ). Изменение окраски происходит, как правило, при равных значениях концентраций молекулярной и ионной форм индикатора, поэтому во многих системах  $pT = pK_i$ .

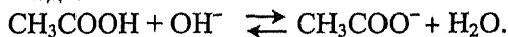
*Требования к кислотно-основным индикаторам:*

- ◆ резко различная окраска индикатора при близких значениях рН;
- ◆ минимальный интервал изменения окраски;
- ◆ контрастный переход окраски;
- ◆ стабильность окраски индикатора;
- ◆ обратимость изменения окраски.

Принцип выбора индикатора: интервал перехода окраски индикатора должен совпадать с точкой эквивалентности. Так, при титровании раствора уксусной кислоты раствором NaOH протекает реакция:



или в ионном виде:



В точке эквивалентности вся кислота оттитрована, но за счет смещения равновесия влево, рН раствора определяется наличием сопряженного основания (ионов  $\text{OH}^-$ ).

Титрование заканчивается в щелочной среде, поэтому для фиксирования точки эквивалентности необходим индикатор, имеющий интервал перехода окраски  $\Delta pH > 7$  (например, фенолфталеин).

Для точного выбора индикатора рассчитывают кривые титрования.

В анализе пищевых продуктов наиболее применим метод алкалиметрии (определение кислотности хлеба и хлебобулочных изделий, молока и пива, соков и сиропов, кондитерских изделий и т.д.).

## Лабораторная работа № 1

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧЕГО РАСТВОРА ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить расчет и методику приготовления растворов заданной концентрации путем разбавления более концентрированных растворов.

#### Приборы, посуда и реактивы

Ареометр с пределами измерения 1,00 – 1,20 г/см<sup>3</sup>.  
Мерный цилиндр или мерная пробирка вместимостью 10 см<sup>3</sup>.  
Мерный цилиндр вместимостью 500 см<sup>3</sup>.  
Склянка для хранения раствора вместимостью 500 см<sup>3</sup>.  
Концентрированный раствор гидроксида натрия.

#### Порядок выполнения работы

Необходимо приготовить 500 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия с приблизительной молярной концентрацией эквивалента  $c(1/1 \text{ NaOH}) \approx 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>. Рабочий раствор готовят разбавлением концентрированного раствора NaOH.

**Расчет.** Предварительно измеряют плотность концентрированного раствора NaOH. Для этого раствор наливают в мерный цилиндр (до края цилиндра не доливают 4 – 5 см), ареометром измеряют плотность (например,  $\rho = 1,145$  г/см<sup>3</sup>). По справочнику [41] устанавливают массовую долю NaOH:  $\omega(\text{NaOH}) = 13,28$  %.

Рассчитывают массу (г) NaOH в 500 см<sup>3</sup> раствора при  $c(1/1 \text{ NaOH}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>:

$$\begin{aligned} m(\text{NaOH}) &= \frac{V(\text{NaOH}) \cdot c(1/1\text{NaOH}) \cdot M(1/1\text{NaOH})}{1000} = \\ &= \frac{500 \cdot 0,1 \cdot 40}{1000} = 2,0 \text{ г.} \end{aligned}$$

Молярная масса эквивалента NaOH:  $M(1/1\text{NaOH}) = 40$  г/моль.

Вычисляют массу раствора NaOH с массовой долей  $\omega(\text{NaOH}) = 13,28$  %, в котором содержится 2,0 г NaOH:



$$\omega = \frac{m(\text{NaOH}) \cdot 100}{m_p},$$

отсюда 
$$m_p = \frac{m(\text{NaOH}) \cdot 100}{\omega} = \frac{2,0 \cdot 100}{13,28} = 15,1 \text{ г.}$$

С учетом плотности раствора рассчитывают его объем:

$$V = \frac{m_p}{\rho} = \frac{15,1}{1,145} = 13,2 \text{ см}^3.$$

Для приготовления 500 см<sup>3</sup> раствора NaOH с молярной концентрацией эквивалента  $c(1/1\text{NaOH}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup> необходимо взять 13,2 см<sup>3</sup> концентрированного раствора гидроксида натрия.

**Приготовление раствора.** Мерным цилиндром отбирают 13,2 см<sup>3</sup> концентрированного раствора NaOH, переносят в мерный цилиндр вместимостью 500 см<sup>3</sup>, разбавляют дистиллированной водой до требуемого объема. Содержимое цилиндра переливают в склянку для хранения раствора, которую предварительно моют, ополаскивают дистиллированной водой, затем небольшим объемом приготовленного раствора. На склянку приклеивают этикетку с указанием концентрации раствора, фамилии студента, номера группы, даты приготовления.

## Лабораторная работа № 2

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

**Ц е л ь р а б о т ы:** научиться взвешивать на аналитических весах; освоить методику приготовления стандартных (исходных) растворов по точной навеске.

#### Приборы, посуда и реактивы

Аналитические весы АДВ-200 2-го класса точности.

Технические весы 3-го класса точности ВЛ-Э134.

Мерная колба вместимостью 250 см<sup>3</sup>.

Воронка диаметром 3 см.

Бюкс вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Промывалка с дистиллированной водой.  
 Капельная пипетка.  
 Слянка для хранения раствора вместимостью 500 см<sup>3</sup>.  
 Препарат щавелевой кислоты квалификации х.ч. или ч.д.а.

### Порядок выполнения работы

Стандартный раствор щавелевой кислоты необходим для установления концентрации рабочего раствора гидроксида натрия. Раствор готовят растворением точной навески кристаллогидрата щавелевой кислоты ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) в мерной колбе.

Готовят 250,0 см<sup>3</sup> раствора щавелевой кислоты с молярной концентрацией эквивалента  $c(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1000$  моль/дм<sup>3</sup>.

**Расчет.** Вычисляют массу навески щавелевой кислоты (г), необходимую для приготовления 250,0 см<sup>3</sup> раствора с заданной концентрацией:

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{1000} = \\ = \frac{0,1000 \cdot 63 \cdot 250,0}{1000} = 1,5750 \text{ г.}$$

Молярная масса эквивалента щавелевой кислоты:

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

**Взвешивание навески.** Взвешивать точно 1,5750 г щавелевой кислоты нет необходимости. Достаточно взять массу навески, близкую к рассчитанной ( $\pm 0,010$  г). После взвешивания точную концентрацию пересчитывают с учетом практически полученной массы навески щавелевой кислоты.

Бюкс предварительно взвешивают на технических весах, затем массу уточняют на аналитических весах. Массу пустого бюкса ( $m_6$ ) записывают в лабораторный журнал с точностью  $\pm 0,0002$  г. К массе пустого бюкса прибавляют массу навески, полученную при расчете, и соответствующую навеску отбирают на технических весах, затем массу уточняют на аналитических весах. Массу бюкса с навеской записывают в лабораторный журнал ( $m_{6+n}$ ). По разности массы бюкса с навеской и массы пустого бюкса находят точную массу навески щавелевой кислоты ( $m_n$ ):

$$m_n = m_{6+n} - m_6.$$

**Приготовление раствора.** Массу навески щавелевой кислоты через сухую воронку количественно переносят в предварительно вымытую и ополоснутую дистиллированной водой мерную колбу. Дистиллированной водой из промывалки смывают оставшиеся кристаллы кислоты с внутренней поверхности бюкса и воронки в колбу (ополаскивание повторяют 3–4 раза). Для растворения навески в колбу добавляют дистиллированную воду на 1/2 объема колбы. Круговыми движениями перемешивают раствор до полного растворения кристаллов кислоты. Капельной пипеткой доводят раствор до метки дистиллированной водой, колбу закрывают пробкой, раствор тщательно перемешивают. Содержимое колбы переносят в склянку для хранения раствора (подготовка склянки описана в лабораторной работе № 1).

Рассчитывают титр ( $\text{г/см}^3$ ) и молярную концентрацию эквивалента ( $\text{моль/дм}^3$ ) раствора щавелевой кислоты с точностью до четвертой значащей цифры:

$$T = \frac{m_H}{V}, \quad c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{T \cdot 1000}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}.$$

### Лабораторная работа № 3

#### УСТАНОВКА ТИТРА РАБОЧЕГО РАСТВОРА ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить правила и приемы работы с мерной посудой, технику титрования и установить титр рабочего раствора гидроксида натрия по стандартному раствору щавелевой кислоты.

#### Посуда и реактивы

Бюретка вместимостью 25 или 50  $\text{см}^3$ .

Пипетка Мора вместимостью 10  $\text{см}^3$ .

Коническая колба для титрования вместимостью 100  $\text{см}^3$ .

Химический стакан вместимостью 100  $\text{см}^3$ .

Воронка диаметром 3 см.

Экран для титрования.

Рабочий раствор гидроксида натрия с приблизительной концентрацией  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ .

Стандартный раствор щавелевой кислоты с молярной концентрацией эквивалента  $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ .

Спиртовой раствор фенолфталеина с массовой долей  $1,0 \%$ .

### Порядок выполнения работы

**Подготовка мерной посуды к работе.** Бюретку промывают водопроводной водой, дважды ополаскивают дистиллированной водой, затем титрантом. Через воронку заполняют бюретку раствором в соответствии с правилами:

- ◆ раствор наливают выше уровня нулевой отметки;
- ◆ заполняют раствором "носик" бюретки, изгибая соединительную трубку в виде сообщающихся сосудов и вытесняя из "носика" бюретки воздух;
- ◆ устанавливают уровень раствора в бюретке на нулевое значение (нижний уровень мениска должен касаться нулевого деления, см. рис. 7).

Корректируют положение бюретки в штативе, закрепляя ее так, чтобы "носик" погружался в колбу для титрования на 2–3 см. На стол штатива, в котором закреплена бюретка, помещают белый экран для титрования.

Мерную пипетку промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой, затем небольшим объемом титруемого раствора.



Раствор в пипетку набирают резиновой грушей!

**Титрование.** Бюретку заполняют рабочим раствором  $\text{NaOH}$ . Мерной пипеткой отбирают стандартный раствор щавелевой кислоты из склянки и устанавливают уровень раствора на кольцевой отметке (положение глаз при этом показано на рис. 5). Переносят раствор в колбу для титрования и дают раствору полностью вытечь из пипетки. Осторожно трижды прикасаются "носиком" пипетки к дну колбы, слегка наклоняя колбу (см. рис. 6).



Оставшийся в "носике" пипетки раствор выдувать запрещается, он не входит в объем, указанный на пипетке.

В колбу для титрования, содержащую раствор щавелевой кислоты, добавляют 2–3 капли индикатора (фенолфталеин).

Колбу со стандартным раствором помещают под "носик" бюретки и приливают раствор титранта небольшими порциями, постоянно перемешивая содержимое колбы круговыми движениями. Титрование прекращают, когда титруемый раствор окрасится в розовый цвет от одной капли раствора NaOH. Окраска раствора должна быть устойчивой в течение 30 с.

Первое титрование проводят ориентировочно, приливая титрант порциями объемом по  $1,0 \text{ см}^3$ . После перемешивания наблюдают окраску раствора в колбе. Измеряют объем раствора щелочи с точностью до  $1,0 \text{ см}^3$ .

Последующие три титрования проводят точно, вблизи точки эквивалентности рабочий раствор приливают по каплям, наблюдают окраску раствора после добавления каждой порции титранта. Расхождение между параллельными результатами титрования не должно превышать  $0,1 \text{ см}^3$ . После каждого титрования уровень раствора в бюретке устанавливают на нулевое деление.

Результаты титрования помещают в таблицу.

Номер опыта	$V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4), \text{ см}^3$	$V(\text{NaOH}), \text{ см}^3$	$V_{\text{ср.}}, \text{ см}^3$

**Расчет.** Находят средний объем титранта ( $\text{см}^3$ ). Зная точную концентрацию стандартного раствора, его объем и объем титранта, измеренный по бюретке, по закону эквивалентов вычисляют молярную концентрацию эквивалента ( $\text{моль/дм}^3$ ) и титр ( $\text{г/см}^3$ ) рабочего раствора NaOH:

$$c(1/1\text{NaOH}) = \frac{c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V(\text{NaOH})};$$

$$T = \frac{c(1/1\text{NaOH}) \cdot M(1/1\text{NaOH})}{1000}.$$

## Лабораторная работа № 4

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить методику определения кислот в растворе методом алкалиметрии и установить массу уксусной кислоты в контрольном растворе.

#### Посуда и реактивы

Бюретка вместимостью 25 или 50 см<sup>3</sup>.

Пипетка Мора вместимостью 10 см<sup>3</sup>.

Мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Коническая колба для титрования вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Воронка диаметром 3 см.

Экран для титрования.

Титрованный раствор гидроксида натрия с установленной концентрацией.

Спиртовой раствор фенолфталеина с массовой долей 1,0 %.

#### Порядок выполнения работы



Перед анализом точную мерную посуду следует ополаскивать соответствующим раствором: бюретку – титрантом, пипетку – титруемым раствором кислоты.

Бюретку заполняют титрованным раствором NaOH в соответствии с правилами (с. 56).

В мерную колбу получают у преподавателя контрольный раствор уксусной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Мерной пипеткой отбирают 10,00 см<sup>3</sup> приготовленного раствора уксусной кислоты в колбу для титрования, добавляют 2 – 3 капли раствора индикатора. Титруют до появления розовой окраски, не исчезающей при перемешивании в течение 30 с.



Точное титрование повторяют не менее трех раз до получения воспроизводимых результатов; расхождение между параллельными опытами не должно превышать  $0,05 \text{ см}^3$ .

Результаты записывают в таблицу (см. лабораторную работу № 3). Рассчитывают средний объем титранта и массу уксусной кислоты в контрольном растворе:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(1/1\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(1/1\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V_{\text{к}}}{1000 \cdot V_{\text{п}}},$$

где  $V_{\text{к}}$  – вместимость мерной колбы,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{п}}$  – объем пробы,  $\text{см}^3$ ;  $M(1/1\text{CH}_3\text{COOH})$  – молярная масса эквивалента уксусной кислоты.

Получают у преподавателя истинное значение массы кислоты ( $m_{\text{ист}}$ ) и вычисляют относительную погрешность определения  $\Delta, \%$ :

$$\Delta = \frac{m_{\text{ист}} - m(\text{CH}_3\text{COOH})}{m_{\text{ист}}} \cdot 100.$$

### Лабораторная работа № 5

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ МУКИ

Кислотность муки обусловлена наличием в ней органических кислот, белковых веществ, кислых фосфатов. При хранении в зерне и муке происходят биохимические процессы, в результате которых кислотность повышается. Это отражается на свойствах муки, прежде всего на качестве клейковины. Одновременно с этим мука приобретает неприятный привкус.

Кислотность принято выражать в условных единицах (градусах). Градус кислотности – объем ( $\text{см}^3$ ) раствора гидроксида натрия с концентрацией  $c(1/1 \text{ NaOH}) = 1 \text{ моль/дм}^3$ , необходимый для нейтрализации кислот и кислых солей, содержащихся в 100 г муки.

Мука по кислотности делится на две категории. К первой категории относится мука, кислотность (град) которой для высшего сорта не более 3, I сорта – 3,5, II сорта – 4,5. Мука с более высокой кислотностью относится ко второй категории.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить методику определения кислотности муки методом алкалиметрии.

### Приборы, посуда и реактивы

Технические весы 3-го класса точности.

Бюретка вместимостью 25 или 50 см<sup>3</sup>.

Мерный цилиндр вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Химический стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Коническая колба вместимостью 250 см<sup>3</sup>.

Воронка диаметром 3 см.

Фарфоровая чашка с пестиком.

Титрованный раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

Спиртовой раствор фенолфталеина с массовой долей 1,0 %.

### Порядок выполнения работы

**Пробоподготовка.** Пробу муки массой ( $5 \pm 0,01$ ) г, взвешенную на технических весах, переносят в фарфоровую чашку, добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и растирают пестиком до однородной массы. Полученный раствор количественно переносят в коническую колбу для титрования.

**Анализ.** К титруемой пробе добавляют 2–3 капли раствора индикатора. Бюретку ополаскивают и заполняют титрованным раствором NaOH.

Точное титрование анализируемой пробы выполняют не менее двух раз, приливая титрант вблизи точки эквивалентности по каплям. Измеряют объем титранта по бюретке с точностью до 0,05 см<sup>3</sup>. Вычисляют средний объем титранта, затраченный на титрование.

**Расчет.** Кислотность муки (град) рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{c(1/1\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 100}{m},$$

где  $c(1/1\text{NaOH})$  – концентрация титранта, моль/дм<sup>3</sup>;  $V(\text{NaOH})$  – объем титранта, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески хлеба, г; 100 – коэффициент пересчета на 100 г продукта.



Отклонение между двумя параллельными титрованиями не должно превышать 0,2 град.

## Лабораторная работа № 6

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ ХЛЕБОБУЛОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Важнейшим показателем качества хлебобулочных изделий является кислотность. Кислоты (молочная, уксусная, янтарная, муравьиная, винная, лимонная, аминокислоты) способствуют изменению электростатического взаимодействия молекул белка, их набуханию, пептизации, увеличению гидрофильности, уменьшению объема жидкой фазы в тесте и улучшению его физических свойств, а также существенно изменяют вкусовые качества изделий.

Различают истинную (активную) и общую (титруемую) кислотность. Истинная кислотность – это концентрация ионов водорода. Общая кислотность характеризуется суммарным содержанием кислот, измеряется в градусах.

Градус кислотности – объем 1 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия с концентрацией  $c(1/1 \text{ NaOH}) = 1 \text{ моль/дм}^3$ , необходимого для нейтрализации кислот, содержащихся в 100 г мякиша изделия.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить методику определения органических кислот в хлебобулочных изделиях методом алкаиметрии.

#### Приборы, посуда и реактивы

Технические весы 3-го класса точности.

Вибросмеситель.

Бюретка вместимостью 25 или 50 см<sup>3</sup>.

Пипетки Мора вместимостью 20 см<sup>3</sup>.

Мерный цилиндр вместимостью 250 см<sup>3</sup>.

Химический стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>.

Коническая колба с пришлифованной пробкой вместимостью 250–300 см<sup>3</sup>.

Воронки диаметром 3 и 9 см — по 1 шт.

Стеклянная палочка с наконечником.

Марля.

Титрованный раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

Спиртовой раствор фенолфталеина с массовой долей 1,0 %.

### Порядок выполнения работы

**Пробоподготовка.** Пробу мякиша массой  $(25 \pm 0,01)$  г хлебобулочного изделия (хлеб ржаной, пшеничный, батон, булка), взвешенную на технических весах, количественно переносят в коническую колбу, добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и растирают стеклянной палочкой до однородной массы. К полученной смеси приливают еще 200 см<sup>3</sup> воды, закрывают пробкой, интенсивно встряхивают на вибросмесителе в течение 2 мин, затем выдерживают 10 мин и повторяют экстракцию. Смесь отстаивают 10 мин, жидкий слой (экстракт) фильтруют в сухой химический стакан через марлю.

**Анализ экстракта.** Пипеткой отбирают 20,00 см<sup>3</sup> экстракта ( $V_3$ ) в колбу для титрования, добавляют 2–3 капли раствора индикатора. Бюретку ополаскивают и заполняют титрованным раствором NaOH.

Предварительно выполняют ориентировочное титрование, добавляя титрант порциями по 1 см<sup>3</sup>. Фиксируют появление розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Измеряют объем титранта с точностью до 1 см<sup>3</sup>.

Точное титрование экстракта повторяют не менее трех раз, приливая титрант вблизи точки эквивалентности по каплям. Измеряют объем титранта по бюретке с точностью до 0,05 см<sup>3</sup>. Вычисляют средний объем титранта, затраченный на титрование.

**Расчет.** Кислотность хлебобулочного изделия (град) рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{c(1/1\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot V_3 \cdot 100}{V_n \cdot m},$$

где  $c(1/1\text{NaOH})$  – концентрация титранта, моль/дм<sup>3</sup>;  $V(\text{NaOH})$  – объем титранта, затраченный на титрование, см<sup>3</sup>;  $V_3$  – объем экстракта с учетом добавленной воды для экстракции, см<sup>3</sup>;  $V_n$  – объем пробы, взятой для анализа, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески хлебобулочного изделия, г; 100 – коэффициент пересчета на 100 г продукта.

При введении соответствующих величин в формулу, она приобретает следующий вид:

$$K = 5 \cdot V(\text{NaOH}).$$

### Лабораторная работа № 7

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ ПРОДУКТОВ КОНДИТЕРСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В кондитерском производстве кислотность принято выражать в условных единицах (градусах). Под градусом кислотности понимают объем (см<sup>3</sup>) раствора гидроксида натрия с концентрацией  $c(1/1 \text{NaOH}) = 1$  моль/дм<sup>3</sup>, необходимого для нейтрализации кислот и кислых солей, содержащихся в 100 г анализируемого изделия.

Кислотность продуктов кондитерского производства (карамель, мармелад, пастила, шоколад, халва, печенье) устанавливают титрованием водной вытяжки (экстракта). Для определения кислотности окрашенных объектов применяют потенциометрический метод.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить методику подготовки пробы к анализу и определить кислотность кондитерского изделия методом алкалиметрии.

#### Приборы, посуда и реактивы

Технические весы 3-го класса точности.

Вибросмеситель.

Бюретка вместимостью 25 или 50 см<sup>3</sup>.

Пипетка Мора вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Коническая колба с притертой пробкой вместимостью 250–300 см<sup>3</sup>.

Воронка диаметром 3 см.

Стеклянная палочка с резиновым наконечником.

Титрованный раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

Спиртовой раствор фенолфталеина с массовой долей 1,0 %.

#### Порядок выполнения работы

**Пробоподготовка.** Массу навески,  $(5 \pm 0,01)$  г, тонкоизмельченного анализируемого продукта (печенье, вафли, мармелад, пастила, халва, карамель), взвешенную на технических весах, количественно переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды ( $t = 60\text{--}70^\circ\text{C}$ ) и растирают стеклянной палочкой до однородной массы. К полученной смеси приливают 50 см<sup>3</sup> воды, закрывают пробкой и интенсивно встряхивают на вибросмесителе в течение 2 мин. Смесь охлаждают под струей водопроводной воды до  $18\text{--}20^\circ\text{C}$ .

**Анализ экстракта.** Бюретку ополаскивают и заполняют титрованным раствором NaOH.

К анализируемой смеси прибавляют несколько капель раствора фенолфталеина и, не учитывая присутствия осадка, титруют, добавляя титрант небольшими порциями. Фиксируют появление розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Измеряют объем титранта по бюретке с точностью до 0,05 см<sup>3</sup>.

**Расчет.** Кислотность кондитерского изделия (град) рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{10 \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 100}{m},$$

где  $V(\text{NaOH})$  – объем титранта, затраченный на титрование, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески анализируемого продукта, г; 10 – поправочный коэффициент на 1 моль/дм<sup>3</sup> раствор титранта; 100 – коэффициент пересчета на 100 г продукта.

## Лабораторная работа № 8

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ ПИВА

Кислотность пива, обусловленную присутствием органических кислот и кислых солей (фосфаты, карбонаты), определяют алкалиметрически, титрант – раствор щелочи. Кислотность темного пива определяют потенциометрическим методом.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить методику определения органических кислот в пиве методом алкалиметрии.

#### Посуда и реактивы

Бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Мерная пипетка вместимостью 20 см<sup>3</sup>.

Коническая колба для титрования вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Воронка диаметром 3 см.

Термометр.

Стеклянная палочка.

Титрованный раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

Спиртовой раствор фенолфталеина с массовой долей 1,0 %.

#### Порядок выполнения работы

**Пробоподготовка.** Анализируемое пиво предварительно освобождают от диоксида углерода, нагревая его 30 мин при 40 °С и постоянно перемешивая стеклянной палочкой.

**Анализ.** Бюретку заполняют титрованным раствором NaOH. В колбу для титрования пипеткой отбирают 20,00 см<sup>3</sup> подготовленного и охлажденного до 20 °С пива и несколько капель раствора фенолфталеина, титруют раствором NaOH. Фиксируют появление розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Точное титрование выполняют не менее трех раз, приливая титрант вблизи точки эквивалентности по каплям. Измеряют объ-

ем титранта по бюретке с точностью до 0,05 см<sup>3</sup>. Вычисляют средний объем титранта, затраченный на титрование – V(NaOH).

**Расчет.** Кислотность пива (К, см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> раствора NaOH на 100 см<sup>3</sup> пива) рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{c(1/1\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 100}{V_{\text{п}}},$$

где c(1/1NaOH) – концентрация титранта, моль/дм<sup>3</sup>; V<sub>п</sub> – объем пробы пива, см<sup>3</sup>; 100 – коэффициент пересчета на 100 см<sup>3</sup> пива.

### Лабораторная работа № 9

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ МОЛОКА

Определение основано на алкалиметрическом титровании кислых солей, содержащихся в молоке. Кислотность молока и молочных продуктах выражается в градусах Тернера, показывающих число см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, необходимое для нейтрализации 100 см<sup>3</sup> молока или 100 г молочного продукта.

**Ц е л ь р а б о т ы:** овладеть навыками определения кислотности молока методом алкалиметрии.

#### Посуда и реактивы

Бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Мерная пипетка вместимостью 10 см<sup>3</sup>.

Мерный цилиндр вместимостью 20 см<sup>3</sup>.

Коническая колба для титрования вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Воронка диаметром 3 см.

Титрованный раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

Спиртовой раствор фенолфталеина с массовой долей 1,0 %.

## Порядок выполнения работы

**Анализ.** Бюретку заполняют титрованным раствором гидроксида натрия.

В колбу для титрования пипеткой помещают  $10,00 \text{ см}^3$  молока, добавляют  $20 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и 2–3 капли раствора индикатора. Предварительно выполняют ориентировочное титрование, добавляя титрант порциями по  $1,0 \text{ см}^3$ . Фиксируют появление розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Измеряют объем титранта с точностью до  $1,0 \text{ см}^3$ .

Точное титрование выполняют не менее трех раз, приливая титрант вблизи точки эквивалентности по каплям. Измеряют объем титранта по бюретке с точностью до  $0,05 \text{ см}^3$ . Вычисляют средний объем титранта, израсходованный на титрование.

**Расчет.** Кислотность молока ( $K$ ,  $^{\circ}\text{T}$ ) рассчитывают по формуле:

$$K = 10 \cdot V(\text{NaOH}),$$

где  $V(\text{NaOH})$  – объем титранта, затраченный на титрование,  $\text{см}^3$ ; 10 – коэффициент пересчета, учитывающий объем титранта при анализе  $100 \text{ см}^3$  молока.

Кислотность молока не должна превышать  $21 ^{\circ}\text{T}$ , молока для детских учреждений –  $19 ^{\circ}\text{T}$ .

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Что называется массовой долей раствора?
2. Что показывает титр раствора?
3. Что показывает молярная концентрация эквивалента вещества?
4. Как взаимосвязаны титр раствора и молярная концентрация эквивалента вещества?
5. Какой раствор называется титрованным?
6. Какая посуда называется мерной? Приведите примеры точной и неточной мерной посуды.
7. Какие существуют способы приготовления рабочих и стандартных растворов?

8. Какие требования предъявляются к стандартным веществам?

9. Какая химическая посуда применяется для приготовления рабочих и стандартных растворов?

10. Какова точность взвешивания на аналитических весах?

11. Что называется титрантом?

12. Как готовят к титрованию пипетку, бюретку, колбу для титрования?

13. Как в методах протолитометрии фиксируют точку эквивалентности?

14. Что называется рН-индикаторами? Какие к ним предъявляются требования?

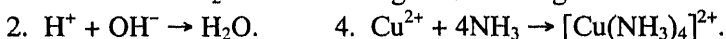
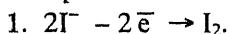
15. Как правильно выбрать индикатор?

16. Как рассчитать массу навески титруемого вещества по результатам титрования?

## ПРОГРАММА ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ

### ВАРИАНТ № 1

1. Какая реакция находится в основе методов протолитометрии?



2. Укажите интервал перехода индикатора ализаринового желтого, константа ионизации которого  $K_i = 1 \cdot 10^{-11}$ .

5. 10 – 13.

7. 10 – 12.

6. 11 – 12.

8. 10 – 11.

3. Укажите уравнение для расчета рН до точки эквивалентности при титровании анилина (В) раствором хлористоводородной кислоты;  $pK_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2} = 9,38$ .

9. 
$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}pK_{\text{B}} + \frac{1}{2}\lg c_{\text{BH}^+}.$$

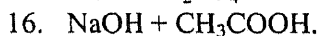
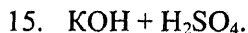
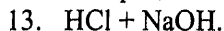
10. 
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}pK_{\text{B}} + \frac{1}{2}\lg c_{\text{BH}^+}.$$



$$11. \text{pH} = 14 - \text{pK}_B - \lg \frac{c_B}{c_{\text{BH}^+}}.$$

$$12. \text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}.$$

4. Укажите систему, для которой точка эквивалентности находится в кислой среде.



5. На титрование 15,00 см<sup>3</sup> раствора молочной кислоты  $\text{CH}_3\text{CHONCOOH}$  затрачено 8,25 см<sup>3</sup> 0,05250 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия. Вычислите молярную концентрацию эквивалента кислоты (моль/дм<sup>3</sup>).

17. 0,02888.

19. 0,09545.

18. 0,05775.

20. 0,1909.

## ВАРИАНТ № 2

1. Вычислите pH 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствора аммиака,  $K_{\text{NH}_3} = 1,76 \cdot 10^{-5}.$

1. 3,03.

3. 1,30.

2. 10,92.

4. 12,70.

2. В чем состоит действие аукохромных групп?

5. Сообщают окраску.

6. Стабилизируют окраску.

7. Усиливают окраску.

8. Ослабляют окраску.

3. По какому уравнению вычисляют pH в точке эквивалентности при титровании молочной кислоты  $\text{CH}_3\text{CHONCOOH}$  ( $\text{HAn}$ ) раствором  $\text{NaOH}$ ?

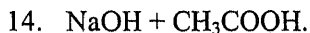
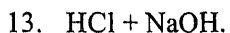
9.  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{HAn}} - \lg c_{\text{HAn}}.$

10.  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{HAn}} - \lg \frac{c_{\text{HAn}}}{c_{\text{An}^-}}.$

$$11. \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{HAn}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{HAn}}.$$

$$12. \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{HAn}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{An}^-}.$$

4. Какая задача решается в присутствии индикатора, константа ионизации которого  $K_i = 1 \cdot 10^{-5}$ ?



5. На титрование пробы столового уксуса затрачено  $10,50 \text{ см}^3$   $0,01500 \text{ моль/дм}^3$  раствора  $\text{NaOH}$ . Рассчитайте массу (мг)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в анализируемой пробе уксуса.

17. 6,30.

19. 0,1575.

18. 9,45.

20. 0,0095.

### ВАРИАНТ № 3

1. Рассчитайте  $\text{pH}$   $0,01 \text{ моль/дм}^3$  раствора муравьиной кислоты,  $\text{pK}_{\text{HCOOH}} = 3,75$ .

1. 1,25.

3. 0,88.

2. 12,30.

4. 2,88.

2. Укажите интервал перехода окраски тимолфалеина, если его константа ионизации  $K_i = 1 \cdot 10^{-10}$ .

5. 10 – 11.

7. 9 – 10.

6. 9 – 11.

8. 9 – 12.

3. По какому уравнению вычисляют  $\text{pH}$  в точке эквивалентности при титровании раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{HAn}$ ) раствором гидроксида натрия?

$$9. \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{HAn}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{HAn}}.$$

$$10. \text{pH} = 14 + \lg c_{\text{NaOH}}.$$

$$11. \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{HAn}} + \lg c_{\text{An}^-}.$$

$$12. \text{pH} = \text{pK}_{\text{HAn}} - \lg \frac{c_{\text{HAn}}}{c_{\text{An}^-}}.$$

4. Укажите титрант для системы  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$  при титровании с метиловым оранжевым.

13.  $\text{HCl}$ .

15. Титрование невозможно.

14.  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

16. Порядок титрования не имеет значения.

5. На титрование  $20,00 \text{ см}^3$  раствора яблочной кислоты  $\text{HOOCCHONCH}_2\text{COOH}$  затрачено  $18,50 \text{ см}^3$  раствора  $\text{NaOH}$  с титром  $0,004000 \text{ г/см}^3$ . Какова молярная концентрация эквивалента кислоты ( $\text{моль/дм}^3$ )?

17. 0,04626.

19. 0,09250.

18. 0,1850.

20. 0,003700.

#### ВАРИАНТ № 4

1. Вычислите  $\text{pH}$   $0,002 \text{ моль/дм}^3$  раствора уксусной кислоты,  $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$ .

1. 5,09.

3. 8,91.

2. 2,70.

4. 11,3.

2. Какой фактор влияет на величину скачка кривой титрования?

5.  $\text{pT}$  индикатора.

6. Интервал перехода индикатора.

7. Концентрации анализируемого раствора и титранта.

8. Объем титранта.

3. По какому уравнению находят  $\text{pH}$  до точки эквивалентности при титровании раствора аммиака (В) раствором  $\text{HCl}$ ?

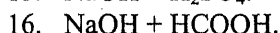
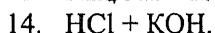
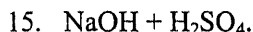
$$9. \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{B}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{BH}^+}.$$

$$10. \text{pH} = 14 - \text{pK}_B + \lg \frac{c_B}{c_{\text{BH}^+}}.$$

$$11. \text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_B + \frac{1}{2} \lg c_{\text{BH}^+}.$$

$$12. \text{pH} = 14 + \lg c_B.$$

4. Какая задача решается в присутствии индикатора, константа ионизации которого  $K_i = 1 \cdot 10^{-9}$ ?



5. На титрование напитка, содержащего лимонную кислоту  $\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COOH})_3$ , затрачено  $5,00 \text{ см}^3$   $0,1052 \text{ моль/дм}^3$  раствора гидроксида натрия. Рассчитайте массу (г) кислоты в анализируемой пробе напитка.

17. 0,1010.

19. 0,5260.

18. 0,0337.

20. 0,0505.

#### ВАРИАНТ № 5

1. Рассчитайте pH  $0,01 \text{ моль/дм}^3$  раствора азотистой кислоты,  $K_{\text{HNO}_2} = 6,90 \cdot 10^{-4}$ .

1. 12,00.

3. 2,58.

2. 2,00.

4. 11,42.

2. В чем состоит действие хромофорных групп?

5. Усиливают окраску.

6. Стабилизируют окраску.

7. Сообщают окраску.

8. Ослабляют окраску.

3. По какому уравнению рассчитывают pH в исходной точке при титровании лимонной кислоты  $\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COOH})_3$  (HAn) раствором гидроксида натрия?

$$9. \text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}.$$

$$10. \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{HAn}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{HAn}}.$$

$$11. \text{pH} = \text{pK}_{\text{HAn}} - \lg \frac{c_{\text{HAn}}}{c_{\text{An}^-}}.$$

$$12. \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{HAn}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{An}^-}.$$

4. Какой индикатор следует применять при титровании 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроксида аммония раствором хлористоводородной кислоты такой же концентрации?

13. Тимоловый синий,  $\Delta \text{pH} = 8,0 - 9,6$ .

14. Метиловый красный,  $\Delta \text{pH} = 4,4 - 6,2$ .

15. Крезоловый красный,  $\Delta \text{pH} = 7,2 - 8,8$ .

16. Тропеолин,  $\Delta \text{pH} = 1,4 - 3,2$ .

5. На титрование 10,00 см<sup>3</sup> непастеризованного молока затрачено 1,95 см<sup>3</sup> 0,1000 моль/дм<sup>3</sup> раствора NaOH. Вычислите кислотность молока в градусах Тернера.

17. 9,75.

19. 19,5.

18. 0,97.

20. 1,95.

#### ВАРИАНТ № 6

1. Рассчитайте pH 0,02 моль/дм<sup>3</sup> раствора бензойной кислоты,  $K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 6,30 \cdot 10^{-5}$ .

1. 1,70.

3. 12,30.

2. 11,05.

4. 2,95.

2. Какой фактор влияет на величину скачка кривой титрования?

5. Интервал перехода индикатора.

6. Природа электролитов.

7. pT индикатора.

8. pH анализируемого раствора.

3. По какому уравнению рассчитывают рН в точке эквивалентности при титровании раствора пропионовой кислоты  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $\text{HAn}$ ) раствором гидроксида натрия?

9.  $\text{pH} = 14 + \lg c_{\text{NaOH}}$ .

10.  $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{HAn}} + \frac{1}{2}\lg c_{\text{An}^-}$ .

11.  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{HAn}} + \lg \frac{c_{\text{HAn}}}{c_{\text{An}^-}}$ .

12.  $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{HAn}} + \frac{1}{2}\lg c_{\text{HAn}}$ .

4. Укажите константу ионизации индикатора, если его интервал перехода 9 – 11.

13.  $10^{-9}$ .

15.  $10^{-11}$ .

14.  $10^{-5}$ .

16.  $10^{-10}$ .

5. На титрование  $10,00 \text{ см}^3$  раствора винной кислоты  $(\text{CHON})_2(\text{COOH})_2$  израсходовано  $12,50 \text{ см}^3$  раствора  $\text{NaOH}$  с титром  $8,000 \text{ мг/см}^3$ . Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора винной кислоты ( $\text{моль/дм}^3$ ).

17. 0,2500.

19. 0,1250.

18. 0,5000.

20. 0,01000.

#### ВАРИАНТ № 7

1. Вычислите рН  $0,02 \text{ моль/дм}^3$  раствора ацетата натрия,  $\text{pK}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,75$ .

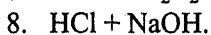
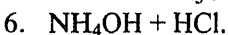
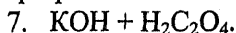
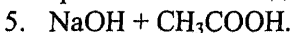
1. 1,70.

3. 5,75.

2. 8,23.

4. 12,25.

2. Для какой системы точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности и находится при  $\text{pH} < 7$ ?



3. Укажите уравнение для расчета pH в точке эквивалентности при титровании раствора пропионовой кислоты  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $\text{HAn}$ ) раствором  $\text{NaOH}$ .

9.  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} + \lg c_{\text{NaOH}}$ .

10.  $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{HAn}} - \frac{1}{2}\lg c_{\text{HAn}}$ .

11.  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{HAn}} + \lg \frac{c_{\text{HAn}}}{c_{\text{An}^-}}$ .

12.  $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{HAn}} + \frac{1}{2}\lg c_{\text{An}^-}$ .

4. Какова окраска индикатора фенолфталеина в точке эквивалентности системы  $\text{HCl} + \text{NaOH}$ ?

13. Синяя.

15. Малиновая.

14. Фиолетовая.

16. Бесцветная.

5. На титрование раствора бензойной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  затрачено  $15,00 \text{ см}^3$   $0,02000 \text{ моль/дм}^3$  раствора  $\text{NaOH}$ . Вычислите массу кислоты (г) в растворе.

17. 36,60.

19. 18,30.

18. 0,0366.

20. 0,0183.

#### ВАРИАНТ № 8

1. Вычислите pH  $0,05 \text{ моль/дм}^3$  раствора хлорида аммония,  $\text{pK}_{\text{NH}_3} = 4,76$ .

1. 1,30.

3. 12,7.

2. 8,73.

4. 5,27.

2. Для какой системы скачок на кривой титрования наибольший? Концентрация компонентов  $0,01 \text{ моль/дм}^3$ .

5.  $\text{KOH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

7.  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HNO}_3$ .

6.  $\text{HCl} + \text{NaOH}$ .

8.  $\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ .

3. Укажите уравнение для расчета pH после точки эквивалентности при титровании раствора винной кислоты  $(\text{CHON})_2(\text{COOH})_2$  (HAn) раствором NaOH.

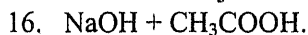
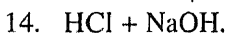
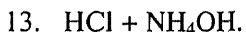
9.  $\text{pH} = 14 + \lg c_{\text{OH}^-}$ .

10.  $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{HAn}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{HAn}}$ .

11.  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{HAn}} - \lg \frac{c_{\text{HAn}}}{c_{\text{An}^-}}$ .

12.  $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{HAn}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{An}^-}$ .

4. Для какой системы точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности и находится при  $\text{pH} > 7$ ?



5. На титрование навески муравьиной кислоты HCOOH затрачено  $11,50 \text{ см}^3$   $0,0500 \text{ моль/дм}^3$  раствора NaOH. Вычислите массу кислоты (г) в анализируемой пробе.

17. 0,0265.

19. 0,0133.

18. 26,5.

20. 13,3.

#### ВАРИАНТ № 9

1. Рассчитайте pH  $0,01 \text{ моль/дм}^3$  раствора бензойной кислоты,  $K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 6,30 \cdot 10^{-5}$ .

1. 8,10.

3. 5,90.

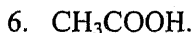
2. 2,00.

4. 121,00.

2. Укажите титрант для системы  $\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$  при титровании с фенолфталеином.



7. Порядок не имеет значения.



8. Титрование невозможно.



3. По какому уравнению вычисляют pH до точки эквивалентности при титровании раствора винной кислоты  $(\text{CHON})_2(\text{COOH})_2$  (HAn) раствором NaOH?

9.  $\text{pH} = -\lg c_{\text{HAn}}.$

10.  $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{HAn}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{HAn}}.$

11.  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{HAn}} - \lg \frac{c_{\text{HAn}}}{c_{\text{An}^-}}.$

12.  $\text{pH} = 14 + \lg c_{\text{NaOH}}.$

4. Муравьиная кислота оттитрована раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до малиновой окраски. Правильный ли получен результат?

13. Да, правильный.

15. Раствор недотитрован.

14. Раствор перетитрован.

16. Титрование невозможно.

5. На титрование  $10,00 \text{ см}^3$  цельного молока затрачено  $1,80 \text{ см}^3$   $0,1000 \text{ моль/дм}^3$  раствора NaOH. Рассчитайте кислотность молока в градусах Тернера.

17. 1,80.

19. 18,0.

18. 0,90.

20. 9,0.

#### ВАРИАНТ № 10

1. Рассчитайте pH ацетатного буферного раствора, содержащего по  $0,5 \text{ моль}$   $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в  $1 \text{ дм}^3$  раствора;  $\text{pK}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,75$ .

1. 5,75.

3. 4,75.

2. 11,00.

4. 9,25.

2. Укажите интервал перехода индикатора, если константа ионизации  $K_i = 10^{-3}$ .

5. 1 – 4.

7. 3 – 4.

6. 2 – 3.

8. 2 – 4.

3. По какому уравнению вычисляют рН в точке эквивалентности при титровании раствора уксусной кислоты (HAc) раствором гидроксида натрия?

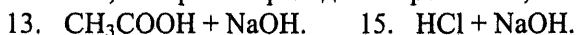
$$9. \text{pH} = \text{pK}_{\text{HAc}} - \lg \frac{c_{\text{HAc}}}{c_{\text{Ac}^-}}.$$

$$10. \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{HAc}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{HAc}}.$$

$$11. \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{HAc}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{Ac}^-}.$$

$$12. \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{HAc}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{Ac}^-}.$$

4. Какая задача решается в присутствии индикатора бромтимолового синего, интервал перехода которого 6,0 – 7,6?



5. На титрование пробы столового уксуса затрачено 5,50 см<sup>3</sup> раствора NaOH с титром 0,004000 г/см<sup>3</sup>. Рассчитайте массу уксусной кислоты (г) в анализируемой пробе.

17. 0,0033.      19. 0,0066.

18. 0,0220.      20. 0,0330.

#### ВАРИАНТ № 11

1. Рассчитайте рН аммонийного буферного раствора, содержащего по 0,2 моль NH<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub>Cl в 1 дм<sup>3</sup> раствора.

1. 9,27.

3. 11,27.

2. 4,73.

4. 7,93.

2. Каково действие хромофоров и ауксохромов соответственно?

5. Усиливают и сообщают окраску.

6. Изменяют и стабилизируют окраску.

7. Сообщают и усиливают окраску.

8. Изменяют и ослабляют окраску.

3. Укажите уравнение для расчета рН до точки эквивалентности при титровании слабого основания (В) сильной кислотой.

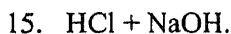
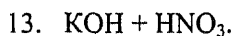
$$9. \text{ рН} = 7 - \frac{1}{2} \text{рК}_\text{В} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{ВН}^+}.$$

$$10. \text{ рН} = 14 + \text{рК}_\text{В} - \lg \frac{c_\text{В}}{c_{\text{ВН}^+}}.$$

$$11. \text{ рН} = 14 + \frac{1}{2} \text{рК}_\text{В} + \frac{1}{2} \lg c_\text{В}.$$

$$12. \text{ рН} = 7 + \frac{1}{2} \text{рК}_\text{В} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{ВН}^+}.$$

4. Укажите систему, для которой титрование невозможно.



5. На титрование навески винной кислоты  $(\text{CHON})_2(\text{COOH})_2$  (масса 0,5002 г) затрачено 10,50 см<sup>3</sup> раствора NaOH. Рассчитайте концентрацию титранта (моль/дм<sup>3</sup>).

17. 0,3175.

19. 1,1910.

18. 0,6352.

20. 2,3819.

#### ВАРИАНТ № 12

1. Рассчитайте рН 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствора ацетата аммония,  $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_{\text{NH}_3} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ .

1. 7,00.

3. 4,75.

2. 9,25.

4. 12,00.

2. Укажите одноцветный индикатор.

5. Лакмус.

7. Тимоловый синий.

6. Фенолфталеин.

8. Метиловый оранжевый.

3. По какому уравнению вычисляют рН до точки эквивалентности при титровании раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (НАп) раствором KOH?

$$9. \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{HAn}} - \frac{1}{2} \lg \frac{c_{\text{HAn}}}{c_{\text{An}^-}}$$

$$10. \text{pH} = \text{pK}_{\text{HAn}} - \lg \frac{c_{\text{HAn}}}{c_{\text{An}^-}}.$$

$$11. \text{pH} = \text{pK}_{\text{HAn}} - \lg \frac{c_{\text{An}^-}}{c_{\text{HAn}}}.$$

$$12. \text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{HAn}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{An}^-}.$$

4. Укажите константу ионизации индикатора, интервал перехода которого 3 – 5.

$$13. 10^{-3}.$$

$$15. 10^{-5}.$$

$$14. 10^{-4}.$$

$$16. 10^{-8}.$$

5. На титрование препарата, содержащего 0,3000 г молочной кислоты  $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ , затрачено 20,50 см<sup>3</sup> раствора NaOH. Рассчитайте концентрацию титранта (моль/дм<sup>3</sup>).

$$17. 0,3659.$$

$$19. 0,1626.$$

$$18. 0,0813.$$

$$20. 0,3252.$$

### ВАРИАНТ № 13

1. Рассчитайте концентрацию (моль/дм<sup>3</sup>) ионов гидроксила в растворе при  $\text{pH} = 2$ .

$$1. 10^{-10}.$$

$$3. 10^{-2}.$$

$$2. 10^{-12}.$$

$$4. 10^{-4}.$$

2. Укажите интервал перехода индикатора метилового красного, константа ионизации которого  $10^{-5}$ .

$$5. 5 - 6.$$

$$7. 4 - 6.$$

$$6. 4 - 5.$$

$$8. 5 - 7.$$

3. По какому уравнению рассчитывают  $\text{pH}$  в точке эквивалентности при титровании раствора муравьиной кислоты  $\text{НСООН}$  ( $\text{HAn}$ ) раствором гидроксида натрия?

9.  $pH = pK_{HA_n} - \lg \frac{c_{HA_n}}{c_{A_n^-}}$ .
10.  $pH = pK_{HA_n} - \frac{1}{2} \lg c_{A_n^-}$ .
11.  $pH = \frac{1}{2} pK_{HA_n} - \frac{1}{2} pK_{HA_n}$ .
12.  $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{HA_n} + \frac{1}{2} \lg c_{A_n^-}$ .

4. Хлористоводородная кислота оттитрована раствором гидроксида натрия в присутствии метилового оранжевого до оранжевой окраски. Правильный ли получен результат?

13. Да, правильный.
14. Нет, раствор перетитрован.
15. Нет, раствор недотитрован.
16. Титрование невозможно.

5. На титрование  $10,00 \text{ см}^3$  раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в присутствии метилового оранжевого затрачено  $10,50 \text{ см}^3$   $0,5000 \text{ моль/дм}^3$  раствора  $\text{HCl}$ . Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора карбоната натрия ( $\text{моль/дм}^3$ ).

17. 1,0500.
18. 0,5250.
19. 0,2625.
20. 0,1312.

#### ВАРИАНТ № 14

1. Рассчитайте pH раствора, полученного при смешивании равных объемов  $0,20 \text{ моль/дм}^3$  растворов  $\text{NaOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

1. 8,90.
2. 8,70.
3. 2,90.
4. 13,30.

2. Какие факторы обуславливают выбор индикатора при титровании?

5. pH раствора, интервал перехода индикатора.
6. pT индикатора, скачок на кривой титрования.

7. рТ индикатора, объем титранта.
8. рТ индикатора, рН анализируемого раствора.

3. Укажите уравнение для расчета рН до точки эквивалентности при титровании метиламина (В) раствором хлористоводородной кислоты,  $pK_{CH_3NH_2} = 3,32$ .

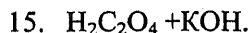
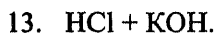
$$9. \text{ рН} = 14 - pK_B + \lg \frac{c_B}{c_{BH^+}}.$$

$$10. \text{ рН} = 7 - \frac{1}{2}pK_B - \frac{1}{2}\lg c_{BH^+}.$$

$$11. \text{ рН} = \frac{1}{2}pK_B + \frac{1}{2}\lg c_{BH^+}.$$

$$12. \text{ рН} = 7 + \frac{1}{2}pK_B + \frac{1}{2}\lg c_{BH^+}.$$

4. Укажите систему, для которой точки эквивалентности и нейтральности совпадают.



5. На титрование 10, 00 см<sup>3</sup> кисломолочного продукта затрачено 1,55 см<sup>3</sup> 0,2000 моль/дм<sup>3</sup> раствора NaOH. Вычислите кислотность анализируемого продукта (°Т).

17. 15,5.

19. 7,5.

18. 31,0.

20. 1,55.

#### ВАРИАНТ № 15

1. Рассчитайте рН раствора, полученного при смешивании равных объемов 0,050 моль/дм<sup>3</sup> растворов  $CH_3COOH$  и  $CH_3COONa$ .

1. 4,75.

3. 2,38.

2. 5,75.

4. 3,03.

2. Какой индикатор следует применять при титровании 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора уксусной кислоты 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствором гидроксида натрия?

5. Тимоловый синий,  $\Delta pH = 8,0 - 9,6$ .
6. Метиловый красный,  $\Delta pH = 4,4 - 6,2$ .
7. Бромфеноловый синий,  $\Delta pH = 3,0 - 4,6$ .
8. Тропеолин,  $\Delta pH = 1,4 - 3,2$ .

3. Укажите уравнение для расчета pH до точки эквивалентности при титровании слабого основания (В) сильной кислотой.

9.  $pH = \frac{1}{2} pK_B - \frac{1}{2} \lg \frac{c_B}{c_{BH^+}}$ .
10.  $pH = 14 - pK_B - \lg \frac{c_B}{c_{BH^+}}$ .
11.  $pH = 14 - pK_B + \lg \frac{c_B}{c_{BH^+}}$ .
12.  $pH = 14 - \frac{1}{2} pK_B - \frac{1}{2} \lg \frac{c_B}{c_{BH^+}}$ .

4. Для какой системы скачок на кривой титрования наибольший?

13. 0,1 моль/дм<sup>3</sup> HCl + 0,1 моль/дм<sup>3</sup> NaOH.
14. 0,1 моль/дм<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH + 0,1 моль/дм<sup>3</sup> HCl.
15. 0,05 моль/дм<sup>3</sup> NaOH + 0,05 моль/дм<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COOH.
16. 0,01 моль/дм<sup>3</sup> KOH + 0,01 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

5. Навеска янтарной кислоты (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub> (масса 0,0505 г) оттитрована 0,1050 моль/дм<sup>3</sup> раствором KOH. Вычислите израсходованный при этом объем титранта (см<sup>3</sup>).

17. 8,15.
18. 4,10.
19. 10,20.
20. 20,38.



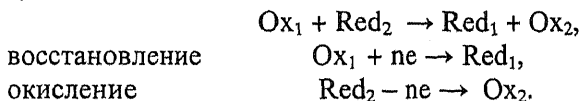
# РЕДОКСИМЕТРИЯ

## ОСНОВЫ МЕТОДА

*Редоксиметрия* – группа титриметрических методов анализа, в основе которых находятся реакции, протекающие с изменением степеней окисления реагирующих веществ. Окисление одного вещества неразрывно связано с восстановлением другого, поэтому реакции такого типа называются *окислительно-восстановительными*. Вещество может существовать в двух формах – окисленной (Ox) и восстановленной (Red), которые образуют *сопряженную редокс - пару*.

Термин "редокс" произошел в результате сочетания латинских слов *reductio* – восстановление и *oxydatio* – окисление.

В растворе протекает окислительно-восстановительная реакция:



Количественной характеристикой способности веществ окисляться или восстанавливаться является *стандартный электродный потенциал* ( $E^\circ$ ). Для нахождения  $E^\circ$  измеряют электродвижущую силу гальванического элемента, одним из полуэлементов которого является стандартный водородный электрод, другим – электрод, на котором протекает полуреакция с участием данной редокс-парой.

*Стандартный электродный потенциал* – равновесный потенциал, измеренный относительно водородного электрода при активностях всех участников полуреакции, равных 1 моль/дм<sup>3</sup> и при условии, что система находится в стандартных условиях ( $P = 1,013 \cdot 10^5$  Па (1 атм);  $T = 297$  K);  $E^\circ$  зависит от температуры, давления и природы растворителя.

В реальных системах электродный потенциал отличается от стандартного, так как изменяются условия измерения. *Реальный редокс-потенциал* ( $E$ ) зависит от природы редокс-пары, активности ионов, температуры. Количественно эта зависимость описывается *уравнением Нернста*:



$$E = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})},$$

где  $E^{\circ}_{\text{Ox/Red}}$  – стандартный электродный потенциал, В;  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль К;  $T$  – абсолютная температура, К;  $F$  – постоянная Фарадея,  $9,65 \cdot 10^4$  Кл;  $n$  – число электронов, принимающих участие в электродной реакции;  $a(\text{Ox})$  и  $a(\text{Red})$  – активности окисленной и восстановленной форм вещества соответственно.

Если в реакции компоненты находятся в стандартном состоянии (твердые вещества, газы), их активность  $a = 1$ . Активности компонентов следует возвести в степени, равные стехиометрическим коэффициентам.

При подстановке всех констант, переходе от натурального логарифма к десятичному и  $25^{\circ}\text{C}$  уравнение Нернста принимает вид, в котором применяется для расчета реальных потенциалов окислительно-восстановительных систем:

$$E = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}.$$

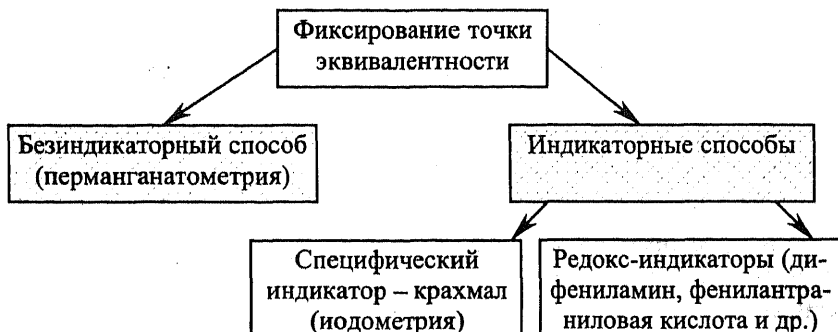
Методы редоксиметрии классифицируются в зависимости от названия титрантов (табл. 7).

Таблица 7

Характеристика методов редоксиметрии

Метод	Титрант	Стандартное вещество	Индикатор	Объект анализа
Перманганатометрия	$\text{KMnO}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	–	Восстановители (Fe, Ti, Sn, Pb, Sr)
Иодометрия	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , $\text{I}_2$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Крахмал	Окислители (Cu), восстановители (Sn, Sb, Hg, As)
Дихроматометрия	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	–	Дифениламин	Восстановители (Fe, Sn, Mn, Cr)
Броматометрия	$\text{KBrO}_3$	–	Метиловый оранжевый	Восстановители (Fe, Sn, Sb, As)

Для установления точки эквивалентности применяется несколько способов:



Окислительно-восстановительные (редокс) индикаторы – органические соединения, способные к окислению или восстановлению, причем окисленная и восстановленная формы имеют различную окраску, которая зависит от потенциала системы.

Характеристика важнейших редокс-индикаторов приведена в табл. 8.

Таблица 8

Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	$E^{\circ}_{\text{Ox/Red}}, \text{В}$ (при $a_{\text{H}^+} = 1$ )	Окраска	
		Ох-формы	Red-формы
Ферроин	1,06	Голубая	Красная
Фенилантрапиловая кислота	1,02	Красная	Бесцветная
Дипиридил	0,97	Голубая	Красная
Дифениламин	0,76	Фиолетовая	Бесцветная
Метиленовый синий	0,53	Голубая	Бесцветная
Нейтральный красный	0,24	Красная	Бесцветная

Для сопряженной редокс-пары индикатора  
 $\text{Ind}(\text{Ox}) + ne \rightarrow \text{Ind}(\text{Red})$

по уравнению Нернста вычисляют потенциал индикаторной системы:

$$E = E^{\circ}_{\text{Ox} / \text{Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ind (Ox)}}}{a_{\text{Ind (Red)}}},$$

где  $E^{\circ}_{\text{Ox} / \text{Red}}$  – стандартный потенциал индикатора, зависит от рН среды, ионной силы раствора.

Интервал изменения окраски редокс-индикатора ( $\Delta E$ ) – интервал потенциалов, внутри которого индикатор изменяет окраску, за его пределами преобладает окраска окисленной или восстановленной форм;  $\Delta E$  рассчитывают по уравнению:

$$\Delta E = E^{\circ}_{\text{Ox} / \text{Red}} \pm \frac{0,059}{n}.$$

Редокс-индикатор выбирают по кривой титрования.

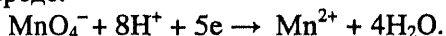
*Требования к редокс-индикаторам:*

- ♦ окраска окисленной и восстановленной форм индикатора должна резко различаться и быть интенсивной;
- ♦ окраска индикатора должна изменяться в узком интервале потенциалов от одной избыточной капли окислителя или восстановителя;
- ♦ индикатор должен быть химически устойчив во внешней среде.

## ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

### ОСНОВЫ МЕТОДА

Метод основан на полуреакции восстановления перманганат-иона в кислой среде:



Перманганат калия не является стандартным веществом (препарат содержит примеси  $\text{MnO}_2$ ). Готовят рабочий раствор  $\text{KMnO}_4$ , выдерживают его в склянке из темного стекла в течение 7–10 сут, после чего отделяют раствор от осадка  $\text{MnO}_2$  (фильтрация). Хранят раствор в склянке из темного стекла с пришлифованной пробкой.

ванной пробкой. Раствор стандартизируют по щавелевой кислоте или оксалату натрия.

*Условия перманганатометрического титрования.*

♦ Реакция восстановления перманганат-иона может протекать в любых условиях (табл. 9), но титрование проводят преимущественно в кислой среде.

Таблица 9

Влияние pH на реакцию восстановления перманганат-иона

Реакция среды	Реакция титрования	$E^{\circ}_{\text{Ox/Red}}, \text{В}$	$M_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4), \text{г/моль}$
$\text{pH} < 7$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51	$M(1/5\text{KMnO}_4) = 31,6$
$7 \leq \text{pH} \leq 9$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60	$M(1/3\text{KMnO}_4) = 52,7$
$\text{pH} > 9$	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0,56	$M(1/1\text{KMnO}_4) = 158$

В кислой среде в реакции участвует редокс-пара  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ , стандартный потенциал которой имеет наибольшее значение, следовательно, скорость реакции в этих условиях максимальна. В кислой среде  $\text{KMnO}_4$  проявляет себя как более сильный окислитель, что расширяет ассортимент определяемых веществ. Кроме того, продукты восстановления перманганата калия в нейтральной и щелочной средах (аморфные осадки бурого цвета) затрудняют фиксирование точки эквивалентности.

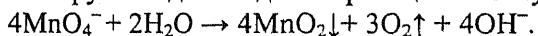
♦ Безиндикаторное *фиксирование точки эквивалентности*: титрант  $\text{KMnO}_4$  имеет собственную фиолетовую окраску, которая исчезает при титровании (образуются бесцветные ионы  $\text{Mn}^{2+}$ ). В точке эквивалентности, когда весь восстановитель полностью окислен, избыточная капля титранта окрашивает титруемый раствор в розовый цвет. Чувствительность реакции соответствует концентрации перманганата калия  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Перманганатометрия применяется для определения *восстановителей* (прямое титрование) и *окислителей* с предварительным восстановлением (обратное титрование).

## Лабораторная работа № 10

### УСТАНОВКА ТИТРА РАБОЧЕГО РАСТВОРА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

Концентрация раствора перманганата калия при хранении изменяется вследствие окислительно-восстановительной реакции с водой, катализируемой диоксидом марганца на свету:



Титр раствора  $\text{KMnO}_4$  еженедельно устанавливают по стандартному раствору щавелевой кислоты.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить технику перманганатометрического титрования, установить точную концентрацию и титр рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$ .

#### Оборудование, посуда и реактивы

Водяная баня или газовая горелка.

Бюретка вместимостью 25 или 50 см<sup>3</sup>.

Пипетка Мора вместимостью 10 см<sup>3</sup>.

Мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Коническая колба для титрования из термостойкого стекла вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Мерный цилиндр вместимостью 10 см<sup>3</sup>.

Химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Воронка диаметром 3 см.

Экран для титрования.

Стандартный раствор щавелевой кислоты,  $c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,2000$  моль/дм<sup>3</sup>.

Рабочий раствор перманганата калия,  $c(1/5\text{KMnO}_4) \approx 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор серной кислоты,  $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0$  моль/дм<sup>3</sup>.

#### Порядок выполнения работы

**Приготовление стандартного раствора.** Стандартный раствор щавелевой кислоты готовят разбавлением в 10 раз исходного раствора методом пипетирования. В мерную колбу отмеряют

пипеткой 10,00 см<sup>3</sup> стандартного раствора Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub>, разбавляют водой до метки, перемешивают. Полученный раствор имеет молярную концентрацию эквивалента  $c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,02000$  моль/дм<sup>3</sup>.

**Стандартизация раствора КМnО<sub>4</sub>.** Бюретку ополаскивают и заполняют рабочим раствором перманганата калия.

В колбу для титрования пипеткой Мора вводят 10,00 см<sup>3</sup> раствора щавелевой кислоты. Мерным цилиндром добавляют 5–7 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты. Смесь кислот *осторожно* нагревают на водяной бане или газовой горелке до 70–80 °С (рис. 12). Температуру раствора устанавливают по образованию капель конденсата на внутренней поверхности стенок колбы.

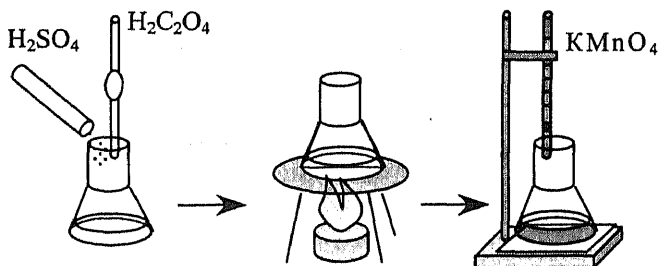
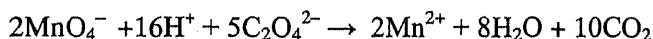
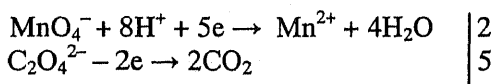
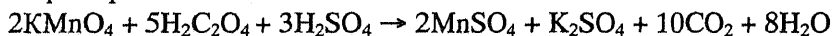


Рис. 12. Схема перманганатометрического титрования



Раствор в колбе до кипения не доводят, так как при кипении щавелевая кислота разлагается. Горячий раствор *немедленно* титруют раствором перманганата калия.

Реакция между перманганатом калия и щавелевой кислотой автокаталитична (продукт реакции  $\text{Mn}^{2+}$  – катализатор), поэтому, несмотря на значительную разность стандартных потенциалов редокс-пар  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , для ускорения реакции раствор нагревают.



Титрование проводят без индикатора. Для установления точки эквивалентности фиксируют момент, когда очередная капля титранта окрасит раствор в не исчезающий в течение 1–2 мин бледно-розовый цвет. В начале титрования титрант обесцвечивается медленно, затем, когда в растворе образуется большое количество  $Mn^{2+}$ , обесцвечивание происходит практически мгновенно ( $Mn^{2+}$  – катализатор реакции окисления щавелевой кислоты). Титруют не менее трех раз.

**Расчет.** По результатам трех измерений рассчитывают средний объем титранта, концентрацию и титр раствора:

$$c(1/5KMnO_4) = \frac{c(1/2H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4)}{V(KMnO_4)};$$
$$T = \frac{c(1/5KMnO_4) \cdot M(1/5KMnO_4)}{1000}.$$



После окончания работы раствор перманганата калия необходимо слить из бюретки в склянку, бюретку ополоснуть и заполнить дистиллированной водой.

### Лабораторная работа № 11

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ $Fe^{2+}$ В КОНТРОЛЬНОМ РАСТВОРЕ

**Ц е л ь р а б о т ы:** установить содержание  $Fe^{2+}$  в контрольном растворе.

#### Посуда и реактивы

Бюретка вместимостью 25 или 50  $см^3$ .

Пипетка Мора вместимостью 10  $см^3$ .

Мерная колба вместимостью 100  $см^3$ .

Коническая колба для титрования вместимостью 100  $см^3$ .

Мерный цилиндр вместимостью 10  $см^3$ .

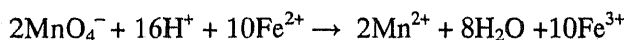
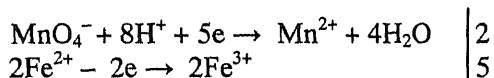
Воронка диаметром 3 см.

Титрованный раствор перманганата калия с установленной концентрацией.

Раствор серной кислоты,  $c(1/2H_2SO_4) = 2,0$  моль/ $дм^3$ .

## Порядок выполнения работы

Определение  $\text{Fe}^{2+}$  проводят в кислой среде:



**Анализ.** Бюретку заполняют титрованным раствором перманганата калия. В мерную колбу у преподавателя получают контрольный раствор  $\text{Fe}^{2+}$ , доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

В колбу для титрования отмеряют мерной пипеткой  $10,00 \text{ см}^3$  контрольного раствора, мерным цилиндром добавляют  $5\text{--}10 \text{ см}^3$  серной кислоты. Анализируемую смесь титруют раствором перманганата калия до бледно-розовой окраски, появляющейся от добавления одной избыточной капли титранта. Окраска должна быть устойчивой в течение  $1\text{--}2$  мин.

Титрование проводят на *холоде*, так как при нагревании  $\text{Fe}^{2+}$  окисляется кислородом воздуха.

**Расчет.** По результатам трех титрований рассчитывают массу (г)  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(1/1\text{Fe}^{2+}) \cdot V_{\text{к}}}{1000 \cdot V_{\text{н}}},$$

где  $V_{\text{к}}$  – вместимость мерной колбы,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{н}}$  – объем титруемой пробы,  $\text{см}^3$ .

Получают у преподавателя истинное значение массы  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе и рассчитывают относительную погрешность определения  $\Delta$ , %:

$$\Delta = \frac{m_{\text{ист}} - m(\text{Fe}^{2+})}{m_{\text{ист}}} \cdot 100.$$





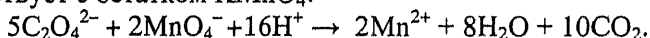
После окончания работы раствор перманганата калия необходимо слить из бюретки в склянку, бюретку ополоснуть и заполнить дистиллированной водой.

## Лабораторная работа № 12

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ВОДЫ

Окисляемость воды — количество окислителя (или эквивалентное количество кислорода), затраченное на окисление содержащихся в ней примесей. Окисляемость характеризует загрязненность воды органическими примесями, а также сульфитами, сульфидами, хлоридами и нитритами и выражается в мг кислорода, расходуемого на окисление 1 дм<sup>3</sup> воды.

Определение окисляемости основано на перманганатометрическом окислении находящихся в воде восстановителей в кислой среде. В анализируемую воду вводят избыток перманганата калия. Для учета количества  $\text{KMnO}_4$ , затраченного на окисление содержащихся в воде примесей, в реакционную смесь вводят такое же количество щавелевой кислоты. Щавелевая кислота взаимодействует с остатком  $\text{KMnO}_4$ :



Не вступившую в реакцию щавелевую кислоту титруют раствором перманганата калия и по результатам титрования рассчитывают окисляемость воды.

**Ц е л ь р а б о т ы:** методом обратного перманганатометрического титрования определить окисляемость технологической воды.

#### Посуда и реактивы

Бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Пипетки Мора вместимостью 10 и 100 см<sup>3</sup> — по 1 шт.

Мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Коническая колба для титрования из термостойкого стекла вместимостью 250 см<sup>3</sup>.

Мерный цилиндр вместимостью 10 см<sup>3</sup>.

Химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Воронка диаметром 3 см.

Часовое стекло.

Экран для титрования.

Стандартный раствор щавелевой кислоты,  $c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,01000$  моль/дм<sup>3</sup>.

Титрованный раствор перманганата калия,  $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0,01000$  моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор серной кислоты,  $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0$  моль/дм<sup>3</sup>.

### Порядок выполнения работы

**Анализ.** Бюретку заполняют раствором перманганата калия с титром, установленным по щавелевой кислоте.

В коническую колбу для титрования пипеткой помещают 100,00 см<sup>3</sup> анализируемой воды, добавляют 5 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты и 10,00 см<sup>3</sup> раствора перманганата калия из бюретки. Накрывают колбу часовым стеклом, нагревают до кипения и кипятят 10 мин. К горячему раствору добавляют 10,00 см<sup>3</sup> раствора щавелевой кислоты, смесь тщательно перемешивают. Обесцвевшийся горячий раствор титруют раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления устойчивой бледно-розовой окраски от очередной капли титранта. Израсходованное на титрование количество  $\text{KMnO}_4$  равно его количеству, затраченному на окисление примесей, содержащихся в воде.

**Расчет.** Окисляемость воды ( $\text{O}$ , мг  $\text{O}_2$ /дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$\text{O} = \frac{V(\text{KMnO}_4) \cdot c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot 8 \cdot 1000}{V_{\text{п}}},$$

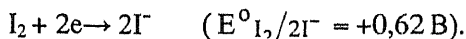
где  $V(\text{KMnO}_4)$  – объем титранта, затраченный на титрование, см<sup>3</sup>;  $c(1/5 \text{KMnO}_4)$  – концентрация титранта, моль/дм<sup>3</sup>; 8 – масса кислорода, эквивалентная 1 см<sup>3</sup> раствора  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией эквивалента 1 моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{п}}$  – объем пробы воды, см<sup>3</sup>.

Окисляемость воды в производстве алкогольных и безалкогольных напитков не должна превышать 3 мг  $\text{O}_2$ /дм<sup>3</sup> или 12 мг  $\text{KMnO}_4$ /дм<sup>3</sup>.

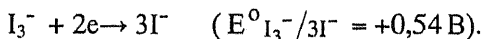
# ИОДОМЕТРИЯ

## ОСНОВЫ МЕТОДА

Метод основан на полуреакции:



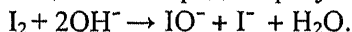
Реакция обратима, ее направление зависит от условий. Иод плохо растворим в воде, но в присутствии иодид-ионов образуется комплекс  $I_3^-$ , поэтому при титровании протекает реакция:



$I_2$  – окислитель средней силы,  $I^-$  – средней силы восстановитель, поэтому в иодометрии применяют окислительные свойства иода и восстановительные свойства иодидов. Иодометрия является универсальным методом и применяется для определения и восстановителей, и окислителей.

*Условия иодометрического титрования.*

♦ Титруют в нейтральной, кислой или слабощелочной средах;  $pH \leq 9$ , так как в щелочной среде образуется гипоиодид:



Гипоиодид – сильный окислитель, окисление титранта приводит к завышенным результатам титрования. Поэтому анализируемый раствор подкисляют серной кислотой.

♦ Титрование проводят на холоде, так как  $I_2$  – летучее соединение; кроме того, при повышенной температуре понижается чувствительность индикатора.

♦ Реакция между определяемым веществом и иодидом калия протекает во времени, поэтому выделившийся в результате реакции иод титруют спустя 5–7 мин.

♦ Вследствие плохой растворимости  $I_2$  в воде при определении окислителей добавляют *избыток* KI. Выделившийся в результате реакции замещения иод хорошо растворяется в растворе KI. Кроме того, избыток иодида калия способствует ускорению реакции в требуемом направлении.

♦ Реакция замещения протекает в затемненном месте, без доступа воздуха, так как свет ускоряет окисление  $I^-$  кислородом

воздуха до  $I_2$ , это приводит к завышенным результатам титрования.

♦ Высокая точность титрования обусловлена применением специфического чувствительного индикатора — *крахмала*; раствор крахмала должен быть свежеприготовленным.

Амилоза, входящая в состав крахмала, образует с иодом адсорбционно-комплексное соединение, окрашенное в синий цвет. Прочность комплекса зависит от концентрации иода в растворе: чем она выше, тем устойчивее комплекс.

Особенность применения крахмала как индикатора заключается в том, что его добавляют в конце титрования, когда концентрация иода в пробе мала, и раствор имеет соломенно-желтую окраску. В присутствии крахмала раствор приобретает синюю окраску, титрование продолжают до обесцвечивания раствора.

Если крахмал добавить в начале титрования, когда концентрация иода в растворе высока, образуется прочный комплекс, для разрушения которого требуется избыток титранта, при этом пробу перетитровывают.

**Иодометрическое определение восстановителей** выполняют *методом прямого титрования*. Титрант — раствор иода, который готовят растворением точной навески смеси  $I_2$  с  $KI$  ( $I_2 + KI \rightarrow KI_3$ ) в дистиллированной воде высокой степени очистки. Приготовленный раствор хранят в склянке из темного стекла во избежание окисления иодида и улетучивания иода.

Прямым иодометрическим титрованием определяют  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$  (после предварительного восстановления),  $Sn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  и другие металлы.

Индикатор — крахмал, который добавляют в начале титрования, точку эквивалентности фиксируют по появлению синего окрашивания раствора от избыточной капли раствора иода.

**Иодометрическое определение окислителей** выполняют *методом замещения* по следующей схеме.

1. В колбу для титрования помещают избыток раствора  $KI$ , раствор подкисляют серной кислотой и добавляют анализируемый раствор окислителя (рис. 13).

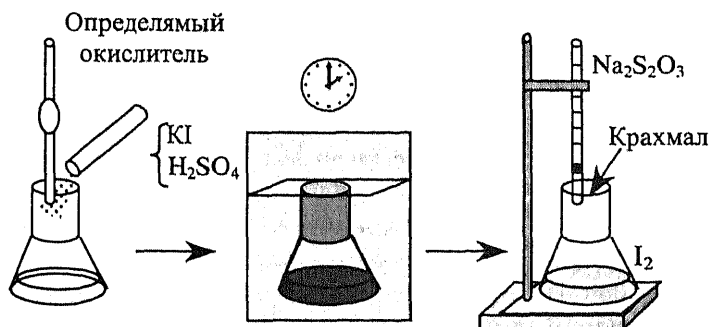


Рис. 13. Схема иодометрического определения окислителей

Колбу с реакционной смесью накрывают часовым стеклом и помещают на 5 мин в затемненное место. При этом протекает реакция замещения, в результате образуется эквивалентное количество  $I_2$ .

2. Окрашенный в бурый цвет раствор иода титруют раствором тиосульфата натрия; индикатор — крахмал, который добавляют в конце титрования.

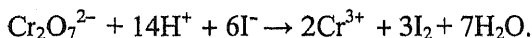
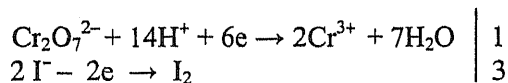
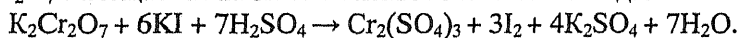
Препарат  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  не относится к стандартным веществам, так как может не соответствовать своей химической формуле (кристаллизационная вода при хранении выветривается) и разрушаться ферментными тиобактериями. Кроме того, раствор тиосульфата натрия неустойчив при хранении, подвержен автоокислению. Поэтому готовят рабочий раствор, точную концентрацию которого устанавливают при титровании стандартного раствора дихромата калия.

### Лабораторная работа № 13

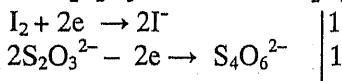
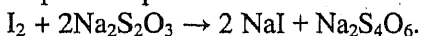
#### УСТАНОВКА ТИТРА РАБОЧЕГО РАСТВОРА ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ МЕТОДОМ ЗАМЕЩЕНИЯ

Титр рабочего раствора тиосульфата натрия устанавливают методом замещения, так как прямое титрование невозможно вследствие нестехиометричности реакции тиосульфата натрия с дихроматом калия. Определение проводят в присутствии серной

кислоты и избытка иодида калия. При этом известное количество  $K_2Cr_2O_7$  замещается на эквивалентное количество иода:



Выделившийся в результате реакции иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



**Ц е л ь р а б о т ы:** изучить метод замещения и условия титрования в присутствии специфического индикатора, установить титр рабочего раствора тиосульфата натрия.

#### Посуда и реактивы

Бюретка вместимостью 25 или 50 см<sup>3</sup>.

Пипетка Мора вместимостью 10 см<sup>3</sup>.

Мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Коническая колба для титрования вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Мерные цилиндры вместимостью 10 см<sup>3</sup> – 2 шт.

Химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Воронка диаметром 3 см.

Часовое или покровное стекло.

Экран для титрования.

Промывалка с дистиллированной водой.

Стандартный раствор дихромата калия,  $c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,2000$  моль/дм<sup>3</sup>.

Рабочий раствор тиосульфата натрия,  $c(1/1Na_2S_2O_3) \approx 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор серной кислоты,  $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0$  моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор иодида калия с массовой долей 10,0 %.

Раствор крахмала с массовой долей 0,5 %.

### Порядок выполнения работы

**Приготовление стандартного раствора.** Стандартный раствор дихромата калия готовят в мерной колбе разбавлением в 10 раз исходного раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,2000 моль/дм<sup>3</sup>. Полученный раствор имеет молярную концентрацию эквивалента  $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,02000$  моль/дм<sup>3</sup>.

**Стандартизация рабочего раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .** Бюретку через воронку заполняют рабочим раствором тиосульфата натрия. На штатив помещают экран для титрования.

В колбу для титрования мерными цилиндрами отмеряют 5–7 см<sup>3</sup> раствора KI и 5–10 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты. К полученной смеси мерной пипеткой прибавляют 10,00 см<sup>3</sup> приготовленного раствора дихромата калия. Колбу закрывают часовым или покровным стеклом, чтобы предотвратить испарение I<sub>2</sub>. Для завершения реакции колбу помещают на 5 мин в затемненное место (рис. 13). Затем стекло снимают и ополаскивают из промывалки водой, промывные воды собирают в колбу для титрования. Сразу приступают к титрованию.

Окрашенный в бурый цвет раствор титруют раствором тиосульфата натрия до светло-желтой окраски, когда в колбе останется небольшое количество свободного иода. Затем добавляют несколько капель раствора крахмала, раствор в колбе приобретает синий цвет, *продолжают титровать до обесцвечивания раствора*. Последние капли титранта прибавляют медленно, перемешивая раствор после каждой прибавленной капли.



Чтобы убедиться в правильности результата, в колбу добавляют 1 каплю стандартного раствора дихромата калия, при этом раствор приобретает бледно-синюю окраску.

Точное титрование выполняют не менее трех раз; результаты записывают в таблицу (см. лабораторную работу № 3).

По результатам всех титрований рассчитывают молярную концентрацию эквивалента и титр раствора тиосульфата натрия:

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

$$T = \frac{c(1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000}.$$

#### Лабораторная работа № 14

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДА В КОНТРОЛЬНОМ РАСТВОРЕ

**Ц е л ь р а б о т ы:** определить содержание иода в контрольном растворе с применением титрованного раствора тиосульфата натрия.

#### Посуда и реактивы

Бюретка вместимостью 25 или 50 см<sup>3</sup>.

Конические колбы для титрования вместимостью 100 см<sup>3</sup> – 2 шт.

Мерный цилиндр вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Воронка диаметром 3 см.

Часовое или покровное стекло.

Экран для титрования.

Титрованный раствор тиосульфата натрия с установленной концентрацией.

Раствор крахмала с массовой долей 0,5 %.

#### Порядок выполнения работы

**Анализ.** В колбу для титрования добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и получают у преподавателя контрольный раствор иода. Раствор *немедленно* титруют стандартизированным раство-



ром тиосульфата натрия до перехода бурой окраски в светло-желтую. Добавляют раствор крахмала, содержимое колбы окрашивается в синий цвет, титрование продолжают до обесцвечивания раствора от одной капли титранта. Титрование проводят не менее двух раз.

**Расчет.** По результатам двух титрований вычисляют средний объем титранта и массу иода (г) в контрольном растворе:

$$m(I_2) = \frac{c(1/1Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot M(1/2I_2)}{1000}.$$

Получают у преподавателя истинное значение массы иода и рассчитывают относительную погрешность определения  $\Delta$ , %:

$$\Delta = \frac{m_{\text{ист}} - m(I_2)}{m_{\text{ист}}} \cdot 100.$$



После окончания работы раствор тиосульфата натрия необходимо слить из бюретки в склянку, бюретку ополоснуть и заполнить дистиллированной водой

### Лабораторная работа № 15

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ ВО ФРУКТОВЫХ НАПИТКАХ

Аскорбиновую кислоту (витамин С) добавляют в напитки для подкисления. Количественное определение аскорбиновой кислоты основано на ее восстановительных свойствах. При взаимодействии с иодом она окисляется до дегидроаскорбиновой кислоты:



Высокая концентрация аскорбиновой кислоты в напитках препятствует взаимодействию иода с другими восстановителями, например, с глюкозой, фруктозой, амилозой.

Для определения аскорбиновой кислоты применяют метод обратного титрования: к анализируемой пробе добавляют избыток иода, остаток не вступившего в реакцию с аскорбиновой кислотой иода титруют раствором тиосульфата натрия.

**Ц е л ь   р а б о т ы:** освоить методику обратного иодометрического титрования и определить аскорбиновую кислоту в напитках.

### Приборы, посуда и реактивы

Бюретка вместимостью 25 или 50 см<sup>3</sup>.

Пипетки Мора вместимостью 5 и 20 см<sup>3</sup> — по 1 шт.

Конические колбы для титрования вместимостью 100 см<sup>3</sup> — 2 шт.

Мерные цилиндры вместимостью 10 и 20 см<sup>3</sup> — по 1 шт.

Воронка диаметром 3 см.

Часовое или покрывное стекло.

Промывалка с дистиллированной водой.

Раствор серной кислоты,  $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0$  моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор иода,  $c(1/2\text{I}_2) = 0,0100$  моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор крахмала с массовой долей 0,5 %.

Стандартизированный раствор тиосульфата натрия,  $c(1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,02000$  моль/дм<sup>3</sup>.

### Порядок выполнения работы

**Анализ.** В колбу для титрования помещают 20,00 см<sup>3</sup> фруктового напитка, добавляют 3—4 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты, мерной пипеткой вводят 5,00 см<sup>3</sup> раствора иода, колбу прикрывают стеклом. В течение 5 мин аскорбиновая кислота окисляется, затем избыток иода оттитровывают раствором тиосульфата натрия до перехода бурой окраски в светло-желтую. Добавляют раствор крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора. Выполняют два титрования. Рассчитывают средний объем титранта, затраченный на титрование.

**Расчет.** Содержание аскорбиновой кислоты в  $20 \text{ см}^3$  напитка (м, г) вычисляют по формуле:

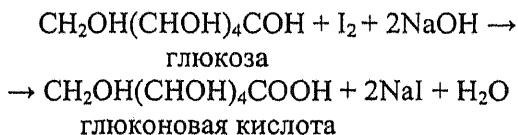
$$m = \frac{(c(1/2I_2) \cdot V(I_2) - c(1/1Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)) \cdot M(1/2C_6H_8O_6)}{1000}$$

Молярная масса эквивалента аскорбиновой кислоты  $M(1/2C_6H_8O_6) = 88 \text{ г/моль}$ .

## Лабораторная работа № 16

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛАКТОЗЫ В МОЛОКЕ

Определение молочного сахара (лактозы) основано на его способности окисляться избытком иода в щелочной среде. Иод окисляет лактозу до лактобионовой кислоты, а глюкозу, образующуюся при инверсии сахарозы, до глюконовой кислоты. Например:



Для выполнения анализа в пробу вводят избыток иода, не вступивший в реакцию остаток  $\text{I}_2$  титруют стандартизированным раствором тиосульфата натрия.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить методику иодометрического титрования на примере определения лактозы в молоке.

### Приборы, посуда и реактивы

Технические весы 3-го класса точности.

Бюретки вместимостью  $25$  и  $50 \text{ см}^3$  – по 1 шт.

Пипетки Мора вместимостью  $10$ ,  $25$  и  $50 \text{ см}^3$  – по 1 шт.

Градуированные пипетки вместимостью  $5$  и  $10 \text{ см}^3$  – по 1 шт.

Мерная колба вместимостью  $500 \text{ см}^3$ .

Конические колбы для титрования с притертыми пробками вместимостью  $250 \text{ см}^3$  – 3 шт.

Воронка диаметром  $9 \text{ см}$ .

Раствор сульфата меди,  $1 \text{ дм}^3$  которого содержит 69,26 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Раствор иода,  $c(1/2\text{J}_2) = 0,05000 \text{ моль/дм}^3$ .

Растворы гидроксида натрия с молярными концентрациями 0,1000 и 1,00 моль/дм<sup>3</sup>.

Стандартизированный раствор тиосульфата натрия,  $c(1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,05000 \text{ моль/дм}^3$ .

Раствор хлористоводородной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор крахмала с массовой долей 0,5 %.

Фильтровальная бумага.

### Порядок выполнения работы

**Анализ.** Массу навески молока ( $25 \pm 0,01$ ) г, взвешенную на технических весах, количественно переносят в мерную колбу, добавляют дистиллированную воду до половины объема колбы, вводят  $10,00 \text{ см}^3$  раствора сульфата меди и  $4,00 \text{ см}^3$  раствора гидроксида натрия с концентрацией 1,00 моль/дм<sup>3</sup>. Раствор перемешивают после добавления каждого компонента, доводят до метки дистиллированной водой и выдерживают 20 – 30 мин. Отстоявшуюся жидкость фильтруют через складчатый бумажный фильтр в сухую колбу. Первые порции фильтрата удаляют.

Пипеткой переносят  $50,00 \text{ см}^3$  фильтрата в коническую колбу, добавляют  $25,00 \text{ см}^3$  раствора иода и медленно при непрерывном перемешивании приливают из бюретки  $37,50 \text{ см}^3$  0,1000 моль/дм<sup>3</sup> раствора NaOH. Колбу закрывают пробкой и помещают в затемненное место на 10 мин, после окончания реакции добавляют  $8,00 \text{ см}^3$  раствора HCl. Вследствие выделения иода раствор приобретает бурую окраску, его титруют раствором тиосульфата натрия до светло-желтой окраски. Добавляют несколько капель индикатора и продолжают титрование до обесцвечивания раствора. Записывают объем раствора ( $V_1, \text{ см}^3$ ), затраченный на титрование.

Параллельно с анализом молока проводят контрольное титрование. В другую коническую колбу помещают  $25,00 \text{ см}^3$  раствора иода и медленно при непрерывном перемешивании прили-

вают из бюретки 37,50 см<sup>3</sup> 0,1000 моль/дм<sup>3</sup> раствора NaOH. Колбу закрывают пробкой, оставляют в затемненном месте на 10 мин, добавляют 8,00 см<sup>3</sup> раствора HCl. Титруют так же, как анализируемую пробу молока. Записывают объем раствора тиосульфата натрия (V<sub>2</sub>, см<sup>3</sup>), затраченный на титрование.

**Расчет.** Массовую долю лактозы в молоке (ω, %) рассчитывают по формуле:

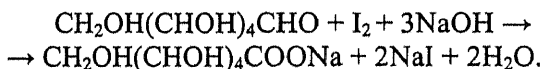
$$\omega = \frac{0,018 \cdot (V_2 - V_1) \cdot \rho \cdot 100}{m},$$

где 0,018 – масса лактозы, соответствующая 1 см<sup>3</sup> 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствора иода, г; ρ – плотность молока, г/см<sup>3</sup> (ρ = 0,97 г/см<sup>3</sup>); m – масса молока, соответствующая 50 см<sup>3</sup> фильтрата (m = 2,5 г).

### Лабораторная работа № 17

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ В ВИНЕ

Определение основано на окислении альдоз щелочным раствором иода, который в условиях определения не окисляет кето-зы. Глюкоза окисляется количественно по уравнению:



После окончания реакции избыток иода, не вступивший в реакцию, оттитровывают раствором тиосульфата натрия. Присутствие в исследуемом вине фруктозы и сахарозы практически не влияет на результаты анализа. Для получения точных результатов необходим значительный избыток раствора иода (в 2–3 раза больший, чем по уравнению реакции) и пропорциональное ему количество щелочи, так как при недостатке щелочи возможно неполное окисление глюкозы, а ее избыток вызывает окисление фруктозы.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить методику иодометрического определения глюкозы в вине.

## Посуда и реактивы

Бюретки вместимостью 25 и 50 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Пипетки Мора вместимостью 10 и 25 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Коническая колба для титрования с притертой пробкой вместимостью 250 см<sup>3</sup>.

Мерный цилиндр вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Воронка диаметром 3 см.

Раствор иода,  $c(1/2I_2) = 0,1000$  моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор гидроксида натрия,  $c(1/1 NaOH) = 0,1000$  моль/дм<sup>3</sup>.

Стандартизированный раствор тиосульфата натрия,  $c(1/1 Na_2S_2O_3) = 0,1000$  моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор серной кислоты,  $c(1/2H_2SO_4) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор крахмала с массовой долей 0,5 %.

## Порядок выполнения работы

**Анализ.** 10,00 см<sup>3</sup> анализируемого вина, содержащего не более 0,1 г глюкозы, помещают в коническую колбу и добавляют 25,00 см<sup>3</sup> раствора иода. При непрерывном перемешивании раствора из бюретки приливают 30,00 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия. Колбу закрывают стеклянной пробкой, помещают в затемненное место на 15 мин, затем подкисляют 35 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты. Титруют раствором тиосульфата натрия до слабо-желтой окраски. При добавлении крахмала раствор приобретает синий цвет. Продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

Выполняют не менее трех титрований. Рассчитывают средний объем титранта, затраченный на титрование.

**Расчет.** Содержание глюкозы в вине (с, г/100 см<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$c = \frac{0,009 \cdot [V(I_2) - V(Na_2S_2O_3)] \cdot 100}{V_n},$$

где 0,009 – масса глюкозы, соответствующая 1 см<sup>3</sup> раствора иода с концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, г;  $V(I_2)$  – объем раствора иода, см<sup>3</sup>;  $V(Na_2S_2O_3)$  – объем раствора тиосульфата, затраченный на титрование, см<sup>3</sup>;  $V_n$  – объем пробы вина, см<sup>3</sup>.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. На чем основаны методы редоксиметрии?
2. По какому признаку классифицируются методы редоксиметрии?
3. Что называется стандартным и реальным редокс-потенциалами? Какие параметры влияют на их величину?
4. Какие известны способы установления точки эквивалентности в методах редоксиметрии?
5. На чем основан метод перманганатометрии?
6. Что является титрантом и стандартным веществом в методе перманганатометрии?
7. Каковы условия хранения рабочих растворов при перманганатометрических определениях?
8. Как фиксируется точка эквивалентности в перманганатометрии?
9. Каковы условия перманганатометрического титрования?
10. Как рассчитывают относительную молярную массу эквивалентов в методах редоксиметрии?
11. Какие реакции называются автокаталитическими?
12. Почему щавелевую кислоту титруют при нагревании, а соли  $\text{Fe}^{2+}$  – при охлаждении раствора?
13. Какие аналитические задачи решают методом перманганатометрии?
14. На чем основан метод иодометрии?
15. Какие способы титрования применяются при иодометрическом определении окислителей и восстановителей?
16. Почему рабочий раствор тиосульфата натрия стандартизируют методом замещения?
17. Что является титрантами и стандартными веществами в методе иодометрии?
18. Каковы условия хранения рабочих растворов при иодометрических определениях?
19. Какие условия необходимо соблюдать при иодометрическом титровании?
20. На чем основано применение индикатора в иодометрии?
21. Какие аналитические задачи решают методом иодометрии?

# ПРОГРАММА ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ

## ВАРИАНТ № 1

1. Какой ион можно окислить азотной кислотой?

$$E^{\circ}_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2} = +0,94 \text{ В.}$$

1.  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = +1,33 \text{ В.}$

2.  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $E^{\circ}_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}} = +2,01 \text{ В.}$

3.  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ В.}$

4.  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В.}$

2. По какой формуле рассчитывают редокс-потенциал после точки эквивалентности в реакции  $a\text{Ox}_1 + b\text{Red}_2 \rightleftharpoons a\text{Red}_1 + b\text{Ox}_2$ ?

5.  $E = E_2^{\circ} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{c_{\text{Ox}_2}^b}{c_{\text{Red}_2}^b}$ .      7.  $E = E_1^{\circ} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{c_{\text{Ox}_1}^a}{c_{\text{Red}_1}^a}$ .

6.  $E = \frac{aE_1^{\circ} + bE_2^{\circ}}{a + b}$ .      8.  $E = \frac{E_1^{\circ} + E_2^{\circ}}{2}$ .

3. Укажите стехиометрический коэффициент перед окислителем в реакции  $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

9. 2.

11. 5.

10. 1.

12. 10.

4. На титрование  $20,0 \text{ см}^3$  раствора щавелевой кислоты с концентрацией  $c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,100 \text{ моль/дм}^3$  затрачено  $25,0 \text{ см}^3$  раство-



ра  $\text{KMnO}_4$ . Вычислите молярную концентрацию эквивалента  $\text{KMnO}_4$  (моль/дм<sup>3</sup>).

13. 0,064.

15. 0,032.

14. 0,080.

16. 0,010.

5. Укажите вместимость (см<sup>3</sup>) мерной колбы для приготовления из фиксанала, содержащего 0,1 моль-экв.  $\text{I}_2$ , раствора с концентрацией  $c(1/2 \text{I}_2) = 0,05$  моль/дм<sup>3</sup>.

17. 200.

19. 50.

18. 2000.

20. 1000.

### ВАРИАНТ № 2

1. Укажите наиболее сильный восстановитель.

1.  $\text{Mg}$ ;  $E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,37 \text{ В}$ .    3.  $\text{Fe}$ ;  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = -0,04 \text{ В}$ .

2.  $\text{Pb}$ ;  $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}$ .    4.  $\text{Fe}$ ;  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$ .

2. Какое уравнение описывает интервал перехода редокс-индикатора ?

5.  $\Delta E = \frac{E_1^0 \pm E_2^0}{2}$ .

7.  $\Delta E = E_1^0 \pm E_2^0$ .

6.  $\Delta E = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} \pm \frac{0,059}{n}$ .

8.  $\Delta E = E^0 \pm \frac{0,059}{n}$ .

3. Укажите стехиометрический коэффициент перед  $\text{H}_2\text{O}$  в реакции  $\text{Mn}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$ .

9. 2.

11. 4.

10. 6.

12. 8.

4. Рассчитать титр (мг/см<sup>3</sup>) раствора  $\text{KBrO}_3$ , в 400 см<sup>3</sup> которого содержится 1,6700 г бромата калия.

13. 4,175.

14. 0,836.

15. 0,418.

16. 0,209.

5. Вычислите массу (мг)  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе, на титрование которого затрачено  $12,50 \text{ см}^3$  раствора перманганата калия с концентрацией  $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0,02000 \text{ моль/дм}^3$ .

17.  $14,00 \cdot 10^{-3}$ .

19. 14,00.

18. 7,900.

20.  $7,90 \cdot 10^{-3}$ .

### ВАРИАНТ № 3

1. Какой ион можно окислить азотной кислотой?

$$E^{\circ}_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2} = +0,94 \text{ В.}$$

1.  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ В.}$

2.  $\text{Br}^-$ ;  $E^{\circ}_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-} = +1,45 \text{ В.}$

3.  $\text{F}^-$ ;  $E^{\circ}_{\text{F}_2/2\text{F}^-} = +2,87 \text{ В.}$

4.  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В.}$

2. По какой формуле рассчитывают потенциал до точки эквивалентности в реакции  $a\text{Ox}_1 + b\text{Red}_2 \rightleftharpoons b\text{Ox}_2 + a\text{Red}_1$ ?

$$5. E = E_1^{\circ} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{c_{\text{Ox}_1}^a}{c_{\text{Red}_1}^a}. \quad 7. E = \frac{E_1^{\circ} + E_2^{\circ}}{2}.$$

$$6. E = E_2^{\circ} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{c_{\text{Ox}_2}^b}{c_{\text{Red}_2}^b}. \quad 8. E = \frac{aE_1^{\circ} + bE_2^{\circ}}{a + b}.$$

3. Рассчитайте стехиометрический коэффициент перед восстановителем в реакции  $\text{KIO}_3 + \text{KI} + \text{HCl} \rightarrow \text{I}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

9. 6.

11. 3.

10. 5.

12. 1.

4. Чему равна молярная концентрация эквивалента раствора  $\text{KMnO}_4$ ?  $T(\text{KMnO}_4) = 6,32 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$ ,  $\text{pH} = 2$ .

13.  $4,00 \cdot 10^{-3}$ .

15.  $2,00 \cdot 10^{-2}$ .

14.  $12,0 \cdot 10^{-3}$ .

16.  $2,00 \cdot 10^{-3}$ .

5. Рассчитайте содержание (г)  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе, на титрование которого израсходовано  $12,00 \text{ см}^3$  раствора перманганата калия с титром  $0,001264 \text{ г/см}^3$ .

17. 0,0076.

19. 0,0054.

18. 0,0269.

20. 0,0144.

#### ВАРИАНТ № 4

1. Какой ион можно окислить  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде?

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

1.  $\text{Bi}^{3+}$ ;  $E^0_{\text{BiO}_3^-/\text{BiO}^+} = +1,80 \text{ В}$ .

2.  $\text{NO}_2^-$ ;  $E^0_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} = +0,94 \text{ В}$ .

3.  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $E^0_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}} = +2,01 \text{ В}$ .

4.  $\text{F}^-$ ;  $E^0_{\text{F}_2/2\text{F}^-} = +2,87 \text{ В}$ .

2. Скачок на кривой титрования находится в интервале  $+0,50 \dots +1,00 \text{ В}$ . Какой редокс-индикатор применим для фиксирования точки эквивалентности?

5. Ферроин;  $E^0_{\text{Ind.}} = +1,06 \text{ В}$ ,  $n = 1$ .

6. Фенилантраниловая кислота;  $E^0_{\text{Ind.}} = +1,08 \text{ В}$ ,  $n = 1$ .

7. Нейтральный красный;  $E^{\circ}_{\text{Ind.}} = +0,24 \text{ В}$ ,  $n = 1$ .

8. Дифениламин;  $E^{\circ}_{\text{Ind.}} = +0,76 \text{ В}$ ,  $n = 2$ .

3. Укажите стехиометрический коэффициент перед  $\text{HCl}$  в реакции  $\text{NaNO}_2 + \text{NaI} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{I}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

9. 1.

11. 3.

10. 2.

12. 4.

4. Рассчитайте титр ( $\text{мг/см}^3$ ) раствора  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией  $c(\text{KMnO}_4) = 0,0200 \text{ моль/дм}^3$ .

13. 3,16.

15. 6,32.

14. 2,16.

16. 1,16.

5. На титрование  $10,00 \text{ см}^3$  раствора иода затрачено  $9,50 \text{ см}^3$  раствора тиосульфата натрия с концентрацией  $c(1/2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$ . Вычислите массу ( $\text{г}$ )  $\text{I}_2$  в  $100 \text{ см}^3$  раствора.

17. 0,2413.

19. 0,1207.

18. 0,1501.

20. 12,07.

#### ВАРИАНТ № 5

1. Вычислить редокс-потенциал ( $\text{В}$ ) пары  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  при  $[\text{Sn}^{4+}] = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ ;  $[\text{Sn}^{2+}] = 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ;  $E^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = +0,15 \text{ В}$ .

1.  $-0,24$ .

3.  $+0,34$ .

2.  $-0,34$ .

4.  $+0,24$ .

2. По какой формуле рассчитывают редокс-потенциал в точке эквивалентности для реакции  $a\text{Ox}_1 + b\text{Red}_2 \rightleftharpoons b\text{Ox}_2 + a\text{Red}_1$ ?

$$5. E = \frac{aE_1^0 + bE_2^0}{a + b}.$$

$$7. E = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{c_{Ox_2}^b}{c_{Red_2}^b}.$$

$$6. E = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2}.$$

$$8. E = E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{c_{Ox_1}^a}{c_{Red_1}^a}.$$

3. Найдите коэффициент перед окислителем в реакции  $FeCl_2 + KBrO_3 + HCl \rightarrow FeCl_3 + KBr + H_2O$ .

9. 1.

11. 6.

10. 3.

12. 2.

4. Для титрования по методу ванадатометрии приготовлен раствор, в  $300 \text{ см}^3$  которого содержится  $0,2340 \text{ г NH}_4\text{VO}_3$ . Рассчитайте титр раствора ( $\text{мг/см}^3$ ).

13. 2,34.

15. 0,780.

14. 7,80.

16. 0,234.

5. На титрование раствора иода затрачено  $5,00 \text{ см}^3$  раствора тиосульфата натрия с концентрацией  $c(1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,05000 \text{ моль/дм}^3$ . Вычислите массу навески ( $\text{мг}$ )  $I_2$  в растворе.

17. 25,4.

19. 0,630.

18. 6,350.

20. 31,75.

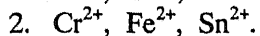
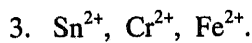
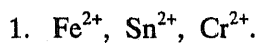
### ВАРИАНТ № 6

1. В какой последовательности окисляются ионы перманганатом?

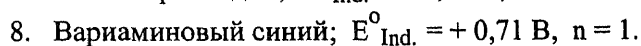
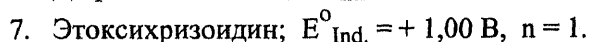
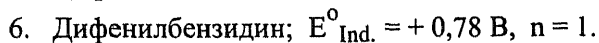
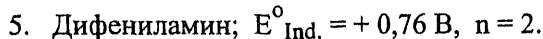
$$E_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0 = +1,51 \text{ В.}$$

$$E_{Sn^{4+} / Sn^{2+}}^0 = +0,15 \text{ В,} \quad E_{Cr^{3+} / Cr^{2+}}^0 = -0,41 \text{ В,}$$

$$E_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}^0 = +0,77 \text{ В.}$$



2. Скачок на кривой титрования находится в интервале + 0,86 ... + 1,20 В. Какой редокс-индикатор применим для фиксирования точки эквивалентности?



3. Сколько электронов отдает восстановитель в реакции  $\text{SO}_4^{2-} + \Gamma + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ?

9. 3.

11. 2.

10. 4.

12. 1.

4. Вычислите титр ( $\text{г/см}^3$ ) раствора  $\text{KMnO}_4$ , с концентрацией  $c(\text{KMnO}_4) = 0,02000 \text{ моль/дм}^3$ .

13.  $3,16 \cdot 10^{-4}$ .15.  $6,32 \cdot 10^{-4}$ .14.  $1,58 \cdot 10^{-3}$ .16.  $3,16 \cdot 10^{-3}$ .

5. Рассчитайте массу навески ( $\text{г}$ )  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , на титрование которой расходуется не более  $5,00 \text{ см}^3$  раствора  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией  $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0,01000 \text{ моль/дм}^3$ .

17. 0,00315.

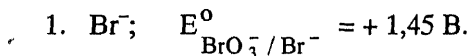
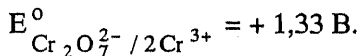
19. 0,0063.

18. 3,2000.

20. 2,30.

### ВАРИАНТ № 7

1. Какой ион можно окислить дихроматом в кислой среде?



2.  $\text{Cl}^-$ ;  $E^\circ_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = +1,36 \text{ В.}$
3.  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ В.}$
4.  $\text{I}^-$ ;  $E^\circ_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = +0,54 \text{ В.}$

2. Укажите интервал перехода редокс-индикатора ферроина, окисленная форма которого переходит в восстановленную по уравнению  $\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3^{2+}$ ;  $E^\circ_{\text{Ind.}} = +1,06 \text{ В.}$

5.  $+1,00 \dots +1,12 \text{ В.}$                       7.  $+0,94 \dots +1,17 \text{ В.}$   
 6.  $\pm 1,06 \text{ В.}$                                       8.  $+1,00 \dots +2,00 \text{ В.}$

3. Найдите стехиометрический коэффициент перед окислителем в реакции  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$

9. 10.    11. 2.  
 10. 1.    12. 5.

4. Рассчитайте титр ( $\text{мг/см}^3$ ) раствора  $\text{KI}$ , в  $100 \text{ см}^3$  которого содержится  $0,0332 \text{ г}$  соли.

13.  $0,0664 \cdot 10^{-4}.$                               15.  $0,0332.$   
 14.  $0,664.$                                       16.  $0,332.$

5. Вычислите массу навески ( $\text{г}$ )  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , на титрование которой в кислой среде расходуется  $8,25 \text{ см}^3$  раствора  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией  $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0,05 \text{ моль/дм}^3.$

17.  $0,0574.$                                       19.  $0,0627.$   
 18.  $0,1147.$                                       20.  $0,0228.$

## ВАРИАНТ № 8

1. Какой ион можно окислить действием хлора?  $E^{\circ}_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = +1,36 \text{ В}$ .

1.  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В}$ .

2.  $\text{F}^-$ ;  $E^{\circ}_{\text{F}_2/2\text{F}^-} = +2,87 \text{ В}$ .

3.  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ В}$ .

4.  $\text{Br}^-$ ;  $E^{\circ}_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-} = +1,45 \text{ В}$ .

2. Раствор  $\text{FeSO}_4$  оттитрован раствором  $\text{KMnO}_4$  на 99,9 %. Вычислите редокс-потенциал (мВ) системы.

5. 470.

7. 1890.

6. 940.

8. 230.

3. Укажите стехиометрический коэффициент перед окислителем в реакции  $\text{HNO}_2 + \text{KI} + \text{HCl} \rightarrow \text{NO} + \text{I}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

9. 1.

11. 3.

10. 6.

12. 2.

4. Рассчитайте молярную концентрацию (моль/дм<sup>3</sup>) раствора перманганата калия с титром 5,268 г/см<sup>3</sup>.

13. 0,0330.

15. 0,330.

14. 0,1750.

16. 0,2800.

5. На обратное иодометрическое титрование раствора соли  $\text{Cu}^{2+}$  затрачено 10,00 см<sup>3</sup> 0,01000 моль/дм<sup>3</sup> раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Вычислите содержание (мг)  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе.

17. 3,200.

19. 6,400.

18. 3,600.

20. 7,000.



# ВАРИАНТ № 9

1. В какой последовательности восстанавливаются ионы при титровании раствором  $\text{Sn}^{2+}$ ?

$$E^{\circ}_{\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}} = +0,15 \text{ В.}$$

$$E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}} = +1,33 \text{ В.}$$

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

$$E^{\circ}_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / 2\text{SO}_4^{2-}} = +2,01 \text{ В.}$$

1.  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ .
2.  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ .
3.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ .
4.  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

2. Рассчитайте потенциал (В) редокс-пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  при  $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ моль/дм}^3$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ;  $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В.}$

$$5. +1,01.$$

$$7. +2,00.$$

$$6. -1,00.$$

$$8. -2,02.$$

3. Сколько электронов принимает окислитель в реакции  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{I}^- + \text{H}^+$ ?

$$9. 3.$$

$$11. 1.$$

$$10. 5.$$

$$12. 2.$$

4. Вычислите содержание (моль) безводной щавелевой кислоты в  $20,0 \text{ см}^3$  раствора с концентрацией  $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,5 \text{ моль/дм}^3$ .

$$13. 0,01.$$

$$15. 10.$$

$$14. 1.$$

$$16. 0,1.$$

5. На титрование раствора тиосульфата натрия расходуется не более  $5,00 \text{ см}^3$  раствора иода с концентрацией  $c(1/2\text{I}_2) = 0,05000 \text{ моль/дм}^3$ . Рассчитайте массу навески (г)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в растворе.

$$17. 0,031.$$

$$18. 3,950.$$

$$19. 6,200.$$

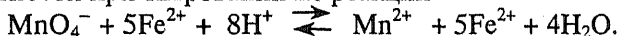
$$20. 0,062.$$

## ВАРИАНТ № 10

1. Какой ион можно восстановить действием иода?  $E^\circ_{I_2/2I^-} = +0,54 \text{ В}$ .

1.  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\circ} = -1,17 \text{ B.}$
2.  $\text{Sn}^{4+}$ ;  $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} = +0,15 \text{ B.}$
3.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ;  $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^{\circ} = +1,33 \text{ B.}$
4.  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $E_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}}^{\circ} = -0,93 \text{ B.}$

2. Укажите формулу для расчета редокс-потенциала в точке эквивалентности при титровании по реакции



$$5. \quad E = \frac{5E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}}{6}$$

$$6. \quad E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$7. E = \frac{E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + 5E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}}{6}$$

$$8. \quad E = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Mn}^{2+}]}.$$

3. Найдите стехиометрический коэффициент перед восстановителем в реакции



9. 10.                      11. 5.  
10. 2.                        12. 6.

4. Вычислите массу навески (г) дихромата калия, необходимую для приготовления 250 см<sup>3</sup> раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

13. 3,3500.

15. 1,2250.

14. 7,3500.

16. 0,9750.

5. На титрование 20,00 см<sup>3</sup> раствора щавелевой кислоты с концентрацией  $c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,0500$  моль/дм<sup>3</sup> затрачено 25,00 см<sup>3</sup> раствора  $\text{KMnO}_4$ . Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента титранта (моль/дм<sup>3</sup>).

17. 0,0625.

19. 0,0400.

18. 0,1500.

20. 0,1000.

### ВАРИАНТ № 11

1. Укажите редокс-пару, для которой иод является восстановителем;  $E^\circ_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = +0,54$  В.

1.  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ ;  $E^\circ = +1,36$  В.    3.  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ ;  $E^\circ = +0,15$  В.

2.  $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}$ ;  $E^\circ = +0,45$  В.    4.  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ;  $E^\circ = +0,09$  В.

2. Вычислите редокс-потенциал (В) пары  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  при  $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$ ,  $[\text{H}^+] = 1$  моль/дм<sup>3</sup>,  $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51$  В.

5. +1,51.

7. +1,37.

6. +0,77.

8. +1,03.

3. Сколько электронов принимает окислитель в реакции  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ?

9. 2.

11. 4.

10. 6.

12. 8.

4. Вычислите массу навески (г) перманганата калия, необходимую для приготовления 100 см<sup>3</sup> раствора с концентрацией  $c(\text{KMnO}_4) = 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>.

13. 0,32.

15. 0,06.

14. 316.

16. 63,2.

5. На титрование 10,00 см<sup>3</sup> раствора тиосульфата натрия затрачено 7,80 см<sup>3</sup> раствора I<sub>2</sub> с титром 0,001270 г/см<sup>3</sup>. Рассчитайте титр (г/см<sup>3</sup>) раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

17. 7,8000.

18. 1,6280.

19. 2,4648.

20. 1,2324.

### ВАРИАНТ № 12

1. Какой ион можно восстановить щавелевой кислотой при pH = 2?  $E^0_{2\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = -0,49$  В.

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

2.  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $E^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,17$  В.

3.  $\text{Al}^{3+}$ ;  $E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66$  В.

4.  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $E^0_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} = -0,41$  В.

2. Раствор FeSO<sub>4</sub> перетитрован раствором KMnO<sub>4</sub> на 0,1 %. Рассчитайте редокс-потенциал (В).

5. +0,77.

7. +0,94.

6. +1,51.

8. +1,47.

3. Сколько электронов принимает окислитель в реакции  $\text{KMnO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  ?

9. 2.

11. 3.

10. 5.

12. 1.

4. Вычислите массу навески (г)  $\text{KMnO}_4$ , необходимую для приготовления  $600 \text{ см}^3$  раствора с концентрацией  $c(\text{KMnO}_4) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$ .

13. 0,47.

15. 0,95.

14. 4,74.

16. 9,48.

5. Какой объем раствора ( $\text{см}^3$ ) тиосульфата натрия с титром  $1,580 \text{ мг/см}^3$  расходуется на титрование  $10,00 \text{ см}^3$  раствора  $\text{I}_2$  с титром  $2,400 \text{ мг/см}^3$ ?

17. 18,90.

18. 15,19.

19. 9,45.

20. 4,73.

### ВАРИАНТ № 13

1. Какая редокс-пара характеризуется наиболее сильными окислительными свойствами?

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

2.  $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$ ;  $E^\circ_{\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2} = +0,59 \text{ В}$ .

3.  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ;  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В}$ .

4.  $\text{I}_2 / 2\text{I}^-$ ;  $E^\circ_{\text{I}_2 / 2\text{I}^-} = +0,54 \text{ В}$ .

2. Укажите скачок (В) на кривой титрования, если в качестве индикатора применим эриоглауцин;  $E^\circ_{\text{Ind.}} = +1,00 \text{ В}$ .

5.  $+0,60 \dots +1,00$ .

7.  $+1,01 \dots +1,31$ .

6.  $+0,80 \dots +1,40$ .

8.  $+0,60 \dots +0,90$ .

3. Найдите стехиометрический коэффициент перед окислителем в реакции  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

9. 2.

11. 3.

10. 1.

12. 5.

4. Для титрования по методу дихроматометрии приготовлен раствор, в  $300 \text{ см}^3$  которого содержится  $0,384 \text{ г Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ . Рассчитайте титр раствора ( $\text{г/см}^3$ ).

13. 2,56.

15. 1,28.

14. 3,20.

16. 0,64.

5. На титрование  $20,00 \text{ см}^3$  раствора соли  $\text{Fe}^{2+}$  затрачено  $12,50 \text{ см}^3$  раствора  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией  $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0,05000 \text{ моль/дм}^3$ . Вычислите массу ( $\text{г}$ )  $\text{Fe}^{2+}$  в  $200 \text{ см}^3$  анализируемого раствора.

17. 0,3500.

19. 0,0350.

18. 35,000.

20. 0,1950.

### ВАРИАНТ № 14

1. Какое вещество нельзя восстановить действием  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ?

$$E^\circ_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = +0,09 \text{ В.}$$

1.  $\text{CO}_2$ ;  $E^\circ_{2\text{CO}_2 / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = -0,49 \text{ В.}$

2.  $\text{I}_2$ ;  $E^\circ_{\text{I}_2 / 2\text{I}^-} = +0,54 \text{ В.}$

3.  $\text{FeCl}_3$ ;  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В.}$

4.  $\text{KMnO}_4$ ;  $E^\circ_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ В.}$

2. Укажите уравнение, описывающее интервал перехода редокс-индикатора.

5.  $E = E^\circ_{\text{Ind.}} \pm 1.$

7.  $E = E^\circ \pm \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{\text{Ind. Ox}}}{c_{\text{Ind. Red}}}.$

6.  $E = \frac{E_1^\circ + E_2^\circ}{2}.$

8.  $E = E^\circ \pm \frac{0,059}{n}.$

3. Найдите стехиометрический коэффициент перед  $H^+$  в реакции  $I^- + H_2O_2 + H^+ \rightarrow I_2 + H_2O$ .

9. 2.

11. 3.

10. 4.

12. 1.

4. Вычислите массу навески (г) иода, необходимую для приготовления  $500,0 \text{ см}^3$  раствора с концентрацией  $c(I_2) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$ .

13. 12,6900.

15. 6,3400.

14. 25,3800.

16. 19,0350.

5. На титрование раствора  $KMnO_4$  затрачивается не более  $15,50 \text{ см}^3$  раствора  $FeSO_4$  с концентрацией  $c(1/1FeSO_4) = 0,01000 \text{ моль/дм}^3$ . Рассчитайте массу (г)  $KMnO_4$  в растворе.

17. 0,0245.

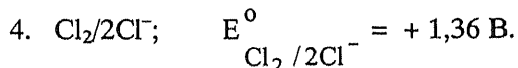
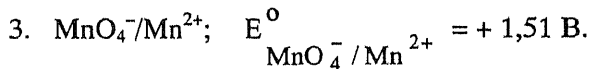
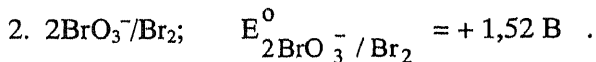
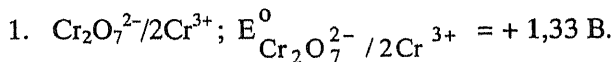
19. 4,8980.

18. 0,0049.

20. 0,1345.

#### ВАРИАНТ № 15

1. Какая редокс-пара характеризуется наиболее слабыми окислительными свойствами?



2. Рассчитайте редокс-потенциал (В) в точке эквивалентности при титровании раствора иодида калия раствором  $K_2Cr_2O_7$   
 $E^{\circ}_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = +1,33 \text{ В}; E^{\circ}_{I_2/2I^{-}} = +0,54 \text{ В}.$

5. + 1,21.

7. + 1,90.

6. + 0,62.

8. + 1,01.

3. Найдите стехиометрический коэффициент перед окислителем в реакции  $Mn^{2+} + S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow MnO_4^{-} + SO_4^{2-} + H^{+}.$

9. 3.

11. 4.

10. 5.

12. 2.

4. Для титрования по методу дихроматометрии приготовлен раствор, в  $800 \text{ см}^3$  которого содержится  $0,356 \text{ г } K_2CrO_4$ . Рассчитайте титр раствора ( $\text{мг}/\text{см}^3$ ).

13. 0,445.

15. 4,40.

14. 0,366.

16. 3,56.

5. Вычислите массу (мг) иода в растворе, на титрование которого затрачено  $15,00 \text{ см}^3$  раствора тиосульфата натрия с концентрацией  $c(1/1Na_2S_2O_3) = 0,01000 \text{ моль}/\text{дм}^3$ .

17. 19,05.

19. 23,70.

18. 38,10.

20. 11,85.





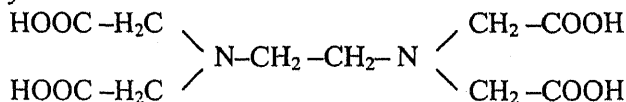
# КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ

## ОСНОВЫ МЕТОДА

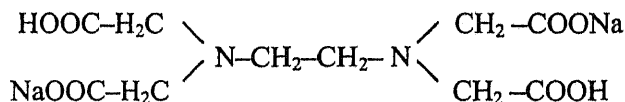
*Комплексометрия* – титриметрический метод анализа, основанный на взаимодействии металлов с моно- или полидентатными лигандами с образованием комплексных соединений. Для решения аналитических задач в комплексометрии в качестве титрантов применяют, как правило, полидентатные органические реагенты, так как только при этом можно получить четкий скачок на кривой титрования и зафиксировать точку эквивалентности.

Метод титрования с применением полидентатных органических реагентов (*комплексонов*) называется *комплексометрией*. Начало применению комплексонов как аналитических реагентов положил швейцарский химик Г.Шварценбах (1945 г.). *Комплексоны* относятся к классу полиаминополикарбоновых кислот. Эти соединения называются "хелатоны" (США), "трилоны" (Германия), "комплексоны" (Россия).

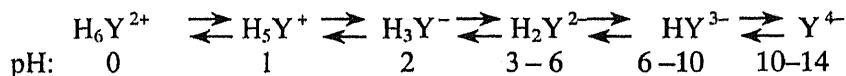
Наибольшее распространение и применение в анализе среди комплексонов получили комплексон II (ЭДТУ) – *этилендиаминотетрауксусная кислота*



и хорошо растворимая в воде *двунариевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты* – комплексон III (ЭДТА)



Лиганд комплексонов обычно обозначают Y (с соответствующим зарядом и степенью протонирования):



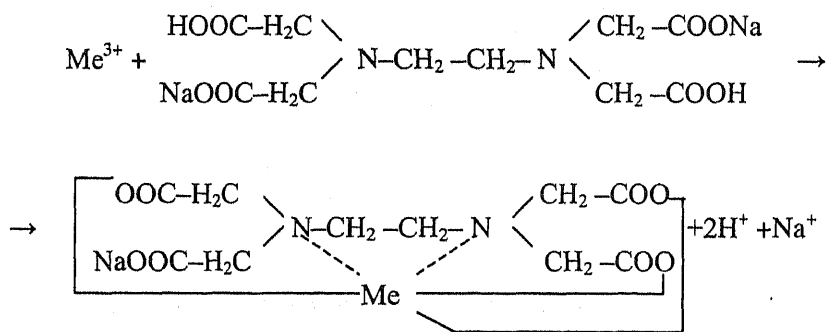
ЭДТУ ( $H_4Y$ ) – белое кристаллическое вещество, малорастворимое в воде ( $2 \text{ г/дм}^3$ ,  $22^\circ\text{C}$ ), раствор бесцветен. Дигидрат  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$  (ЭДТА) – белый кристаллический препарат, относительно хорошо растворим в воде ( $108 \text{ г/дм}^3$ ,  $22^\circ\text{C}$ ).

*Особенности строения комплексонов:*

◆ Наличие в молекулах комплексонов нескольких групп кислотного характера ( $-\text{COOH}$ ), атомы водорода которых способны замещаться на металл. При этом образуется валентная связь.

◆ Присутствие двух атомов азота, имеющих неподеленную пару электронов и, следовательно, способных образовывать координационные связи с металлом.

◆ Шесть функциональных групп с донорными атомами азота и кислорода позволяют комплексонам реагировать со всеми металлами, кроме металлов со степенью окисления 1, образуя комплексные соединения – *комплексонаты*, например:



Реакция комплексообразования протекает мгновенно, практически необратима.

*Свойства комплексонатов.*

◆ Комплексонаты – прочные соединения, слабые электролиты. Их прочность обусловлена наличием в молекуле двух видов связи (валентной и координационной) и замкнутых циклов, разветвленных в пространстве. Состояние комплексонатов в растворе характеризуется константой устойчивости ( $\beta$ ).

♦ Чем выше степень окисления металла, тем устойчивее комплексонат и, следовательно, выше константа устойчивости (табл. 10).

Таблица 10

Константы устойчивости ( $\beta$ ) некоторых комплексонатов

Ион	$\lg \beta$	Ион	$\lg \beta$	Ион	$\lg \beta$
$\text{Ba}^{2+}$	7,8	$\text{Al}^{3+}$	16,5	$\text{Mn}^{3+}$	24,9
$\text{Mg}^{2+}$	9,1	$\text{Sn}^{2+}$	18,3	$\text{Bi}^{3+}$	27,4
$\text{Ca}^{2+}$	10,6	$\text{Ni}^{2+}$	18,6	$\text{Th}^{4+}$	25,3
$\text{Fe}^{2+}$	14,2	$\text{Cu}^{2+}$	18,8	$\text{Pu}^{4+}$	26,1
$\text{Zn}^{2+}$	16,3	$\text{Fe}^{3+}$	24,2	$\text{Zr}^{4+}$	29,5

♦ Независимо от степени окисления металла, комплексонаты характеризуются одинаковым составом 1:1. Ступенчатое комплексообразование отсутствует. Поэтому эквиваленты металлов, как и комплексонов, равны 1.

♦ Комплексонаты хорошо растворимы в воде, растворы их бесцветны.

*Условия комплексонометрического титрования.* Реакция комплексообразования сопровождается изменением pH вследствие накопления протонов:



Изменение pH влияет на устойчивость комплексонатов: с увеличением pH устойчивость комплексонатов повышается. Поэтому  $\text{Me}^{2+}$  определяют в щелочной или нейтральной среде,  $\text{Me}^{3+}$  и  $\text{Me}^{4+}$  – в кислой среде. При выборе условий титрования раствора соли определенного металла необходимо учитывать константу  $\beta$ , которая прямо зависит от pH.

Растворы, содержащие  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , титруют при pH = 9 – 10 в присутствии аммонийной буферной смеси.

*Особенность комплексонометрического титрования состоит в том, что в одной пробе без предварительного разделения можно раздельно определять катионы различных металлов, варьируя условия с помощью буферных растворов.* Несколько металлов в растворе можно определять при условии, если кон-

станты устойчивости их комплексонов отличаются более, чем на четыре порядка ( $\beta_1/\beta_2 \geq 10^4$ ). При этом для титрования раствора соли каждого катиона должен быть свой индикатор.

*Фиксирование точки эквивалентности.* Для визуального фиксирования точки эквивалентности в комплексонометрии применяются *металлоиндикаторы* – органические соединения, изменение окраски которых зависит от концентрации ионов металла в растворе. Металлоиндикаторы с ионами титруемого металла образуют окрашенные комплексы.

*Требования к металлоиндикаторам.*

◆ Индикатор должен образовывать достаточно устойчивый комплекс с ионами металла в соотношении  $\text{Me}^{n+} : \text{Ind} = 1:1$ .

◆ Комплексное соединение металла с индикатором должно быть менее прочным, чем комплексонат данного металла:

$$\beta(\text{MeInd}) \ll \beta(\text{MeY}^{2-}).$$

◆ Комплекс  $\text{MeInd}$  должен быть кинетически подвижным и быстро разрушаться при действии комплексона III.

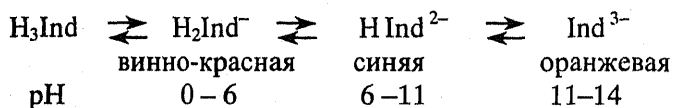
◆ Окраска комплекса  $\text{MeInd}$  должна отличаться от собственной окраски металлоиндикатора. Переход окраски должен быть контрастным.

Металлоиндикаторы, как правило, являются многоосновными кислотами и в зависимости от pH могут существовать в различных формах, окраска которых зависит от реакции среды. Интервал перехода окраски индикатора рассчитывают по уравнению:

$$\Delta p\text{Me} = \lg \beta(\text{MeInd}) \pm 1.$$

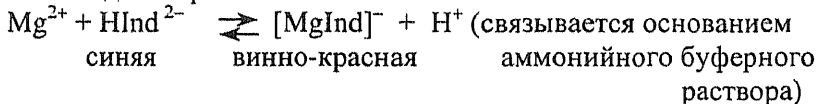
Наибольшее применение в анализе среди металлоиндикаторов получил эриохромовый черный Т. Он образует комплексные соединения с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и другими красного или фиолетового цвета.

Индикатор в зависимости от pH изменяет форму и окраску:

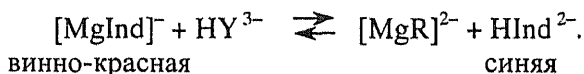


*Механизм изменения окраски эриохромового черного Т в слабощелочной среде состоит в следующем.*

◆ К анализируемой пробе, содержащей ионы определяемого металла, добавляют индикатор. При этом раствор приобретает винно-красную окраску вследствие образования комплекса металла с индикатором:



◆ Окрашенный раствор титруют раствором комплексона III. Комплекс  $[\text{MgInd}]^{-}$  разрушается вследствие образования комплексоната магния. Окраска раствора в точке эквивалентности становится синей благодаря выделению индикатора в свободном виде:



*Способы комплексонометрического титрования.*

1. *Прямое титрование.* Применяется для определения содержания солей металлов в пищевых продуктах, питьевой, природной и сточной воде промышленных предприятий, в почвах (табл. 11). Надежный способ определения жесткости воды. Титрант – раствор комплексона III.

2. *Обратное титрование.* Применяется для определения солей металлов, когда трудно подобрать индикатор или при медленном взаимодействии ионов металла с титрантом. К анализируемому раствору добавляют избыток титрованного раствора комплексона III, не вступивший в реакцию остаток ЭДТА титруют раствором  $\text{MgSO}_4$ .

3. *Косвенное титрование.* Применяется для определения анионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{PO}_4^{3-}$ ;  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и другие). Анионы из раствора осаждают титрованным раствором соли металла, избыток которого затем оттитровывают раствором комплексона III.

Раствор комплексона III готовят по точной навеске в мерной посуде, но концентрацию раствора необходимо уточнять (препарат  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  гигроскопичен, массовая доля влаги до 0,3 % влаги). Стандартные вещества метода –  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ .

## Комплексонометрическое титрование

Определяе- мый ион	Индикатор	pH	Изменение окраски
Прямое титрование			
$Mg^{2+}$	Эриохромовый черный Т	8–10	Винно-красная–синяя
$Ca^{2+}$	Мурексид	12–13	Красная–фиолетовая
	Арсеназо I	10	Фиолетовая–оранжевая
$Cu^{2+}$	Мурексид	7–8	Оранжевая–фиолетовая
$Fe^{3+}$	Ксиленоловый оранжевый	1–2	Красная–желтая
Обратное титрование			
$Cd^{2+}; Zn^{2+}$	Эриохромовый черный Т	10	Винно-красная–синяя
$Al^{3+}$	Дитизон	4–5	Зеленая–красная
$Fe^{3+}; Sn^{4+}$	Пирокатехиновый фиолетовый	5	Синяя–желтая
Косвенное титрование			
$SO_4^{2-}$ (в виде $BaSO_4$ )	Эриохромовый черный Т	10–12	Винно-красная–синяя
$PO_4^{3-}$ (в виде $MgNH_4PO_3$ )	Эриохромовый черный Т	9–10	Винно-красная–синяя

## Лабораторная работа № 18

УСТАНОВКА ТИТРА РАБОЧЕГО РАСТВОРА  
КОМПЛЕКСОНА III

При приготовлении раствора комплексона III его титр изменяется вследствие гигроскопичности препарата, а также химического взаимодействия ЭДТА с ионами металлов, находящихся в дистиллированной воде. Титр раствора устанавливают по стандартному раствору сульфата магния в щелочной среде.

**Ц е л ь р а б о т ы:** изучить условия комплексометрического титрования и установить титр раствора комплексона III.

#### Посуда и реактивы

Бюретка вместимостью 25 или 50 см<sup>3</sup>.

Мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Пипетка Мора вместимостью 10 см<sup>3</sup>.

Мерный цилиндр вместимостью 10 см<sup>3</sup>.

Коническая колба для титрования вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Воронка диаметром 3 см.

Стеклянный или деревянный шпатель.

Стандартный раствор сульфата магния,  $c(1/1\text{MgSO}_4) = 0,2000 \text{ моль/дм}^3$ .

Аммонийный буферный раствор, pH 9,25.

Рабочий раствор комплексона III,  $c(1/1\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0,02 \text{ моль/дм}^3$ .

Индикатор эриохромовый черный Т, сухая смесь с хлоридом натрия в массовом соотношении 1:100.

#### Порядок выполнения работы

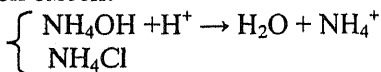
**Приготовление стандартного раствора.** Стандартный раствор сульфата магния разбавляют в 10 раз. Для этого отбирают пипеткой 10,00 см<sup>3</sup> исходного раствора, помещают в мерную колбу, доводят до метки дистиллированной водой. Получают раствор с молярной концентрацией эквивалента  $c(1/1\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0,02000 \text{ моль/дм}^3$ .

**Стандартизация рабочего раствора.** Бюретку заполняют рабочим раствором комплексона III.

В колбу для титрования пипеткой отмеряют 10,00 см<sup>3</sup> приготовленного стандартного раствора сульфата магния, мерным цилиндром добавляют 5 см<sup>3</sup> аммонийного буферного раствора, на кончике шпателя вводят 20–30 мг индикатора. Раствор окрашивается в винно-красный цвет, титруют раствором комплексона III до перехода винно-красной окраски в синюю от добавления очередной капли титранта. При титровании протекает реакция:



Выделившиеся в результате реакции ионы  $\text{H}^+$  связываются основанием буферной смеси:



Вследствие образования малодиссоциирующего соединения равновесие смещается вправо и реакция образования комплексоната магния протекает до конца.

Титруют три раза, результаты оформляют в виде таблицы (см. лабораторную работу № 3).

**Расчет.** Рассчитывают средний объем титранта, затраченный на титрование, концентрацию и титр раствора комплексона III:

$$c(1/\text{H}_2\text{Na}_2\text{Y}) = \frac{c(1/\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4)}{V(\text{H}_2\text{Na}_2\text{Y})};$$

$$T(1/\text{H}_2\text{Na}_2\text{Y}) = \frac{c(1/\text{H}_2\text{Na}_2\text{Y}) \cdot M(1/\text{H}_2\text{Na}_2\text{Y})}{1000}.$$

### Лабораторная работа № 19

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ПИТЬЕВОЙ, ПРИРОДНОЙ И МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЫ

*Жесткость воды* – характеристика качества воды любого происхождения, показывает общее содержание солей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Временная (карбонатная) жесткость воды обусловлена присутствием гидрокарбонатов кальция и магния, почти полностью устраняется при кипячении. Постоянную (некарбонатную) жесткость вызывают хлориды, сульфаты и нитраты кальция и магния, при кипячении она не устраняется.

Определение жесткости воды основано на образовании устойчивых комплексонатов при взаимодействии ионов металлов с комплексоном III. По величине жесткости ( $Q$ , ммоль/дм<sup>3</sup>) уста-



наливают качество воды: мягкая (0–4), средней жесткости (4–8), жесткая (8–10).

**Ц е л ь   р а б о т ы :** изучить условия определения общей жесткости питьевой, природной или минеральной воды методом прямого комплексометрического титрования.

### Посуда и реактивы

Бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Пипетка Мора вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Коническая колба для титрования вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Мерный цилиндр вместимостью 10 см<sup>3</sup>.

Химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Воронка диаметром 3 см.

Стеклянный или деревянный шпатель.

Титрованный раствор комплексона III,  $c(1/1\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0,02000$  моль/дм<sup>3</sup>.

Аммонийный буферный раствор, pH 9,25.

Индикатор – эриохромовый черный Т, сухая смесь с хлоридом натрия в массовом соотношении 1:100.

### Порядок выполнения работы

**Анализ.** Бюретку заполняют титрованным раствором комплексона III.

В колбу для титрования отбирают пипеткой 50,00 см<sup>3</sup> ( $V_{\text{п}}$ ) анализируемой воды, добавляют 5 см<sup>3</sup> аммонийного буферного раствора, 20–30 мг индикатора, раствор окрашивается в винно-красный цвет. Титруют раствором комплексона III до перехода окраски в синюю.

**Расчет.** По результатам 3–4 определений рассчитывают средний объем титранта и вычисляют жесткость воды ( $Q$ , ммоль/дм<sup>3</sup>):

$$Q = \frac{c(1/1\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \cdot V(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \cdot 1000}{V_{\text{п}}} .$$

Результат записывают в лабораторный журнал, делают вывод о жесткости воды.

## Лабораторная работа № 20

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ВОДЕ

Питьевая вода применяется в производстве алкогольных и безалкогольных напитков и является основной составной частью коньяка, вина, водки, пива, кваса, фруктовых вод. Ионный состав воды обуславливает вкус напитков, влияет на активную кислотность производственных сред и на протекание биохимических процессов. Биологическая чистота воды определяет стойкость напитков.

Определение в воде солей кальция и магния основано на способности комплексона III образовывать в щелочной среде при pH 12–13 комплексные соединения с  $\text{Ca}^{2+}$ , при pH 10 – с  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

**Ц е л ь р а б о т ы:** методом прямого комплексонометрического титрования определить в производственной воде содержание  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

#### Посуда и реактивы

Бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Пипетки Мора вместимостью 25, 50 и 100 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Конические колбы для титрования вместимостью 300 см<sup>3</sup> – 2 шт.

Мерный цилиндр вместимостью 10 см<sup>3</sup>.

Химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Воронка диаметром 3 см.

Стеклянный или деревянный шпатель.

Титрованный раствор комплексона III,  $c(1/1\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0,02000$  моль/дм<sup>3</sup>.

Аммонийный буферный раствор, pH 10.

Раствор гидроксида натрия с концентрацией 2,0 моль/дм<sup>3</sup>.  
Эриохромовый черный Т, сухая смесь с хлоридом натрия в массовом соотношении 1:100.  
Мурексид, сухая смесь с хлоридом натрия в массовом соотношении 1:20.  
Универсальная индикаторная бумага.  
Фильтровальная бумага.

#### Порядок выполнения работы

**Определение суммарного содержания солей кальция и магния.** Бюретку заполняют титрованным раствором комплексона III.

В колбу для титрования отбирают пипеткой 50,00 см<sup>3</sup> (при ожидаемой жесткости 5–10 ммоль/дм<sup>3</sup>) или 100,00 см<sup>3</sup> (при жесткости 0,5–5 ммоль/дм<sup>3</sup>) анализируемой воды ( $V_{\text{п}}$ ), добавляют 5 см<sup>3</sup> аммонийного буферного раствора, 20–30 мг индикатора эриохромового черного Т. Раствор окрашивается в винно-красный цвет. Титруют раствором комплексона III при сильном перемешивании до перехода окраски в синюю.

**Расчет.** По результатам трех титрований рассчитывают средний объем титранта, пошедший на титрование, вычисляют общую жесткость воды, т. е. суммарное содержание солей кальция и магния ( $Q$ , ммоль/дм<sup>3</sup>):

$$Q = \frac{c(1/1\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \cdot V(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \cdot 1000}{V_{\text{п}}}.$$

По государственным стандартам для расчета общей жесткости воды учитывают фактор эквивалентности  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  ( $f_{\text{экв.}} = 1/2$ ) и значение  $Q$  увеличивают в 2 раза.

Общая жесткость воды не должна превышать 7 ммоль/дм<sup>3</sup> в производстве вина, 6 ммоль/дм<sup>3</sup> – пива, 3 ммоль/дм<sup>3</sup> – в ликероводочном и безалкогольном производстве, 1,2 ммоль/дм<sup>3</sup> – в производстве коньяка.

**Определение солей кальция.** В колбу для титрования помещают 25,00 см<sup>3</sup> анализируемой воды ( $V_{\text{п}}$ ), доводят объем до 100 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. Уровень воды отмечают на

колбе стеклографом. Воду кипятят в течение 15–20 мин, периодически добавляя дистиллированную воду до отметки, охлаждают струей водопроводной воды и фильтруют в сухую колбу через складчатый фильтр. К фильтрату добавляют 2 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия до pH 12–13 (по универсальной индикаторной бумаге) и 10–15 мг индикатора мурексид. Раствор окрашивается в красный цвет. При интенсивном перемешивании анализируемую пробу титруют раствором комплексона III до перехода окраски в лиловую.

**Расчет.** По результатам 2 – 3 титрований рассчитывают средний объем титранта  $V(1/1H_2Y^{2-})$  и содержание солей кальция в воде:

$$Q_{Ca^{2+}} = \frac{c(1/1H_2Y^{2-}) \cdot V(H_2Y^{2-}) \cdot 1000}{V_n}.$$

Содержание солей магния находят по разности между общей жесткостью воды и содержанием солей кальция:

$$Q_{Mg^{2+}} = Q - Q_{Ca^{2+}}.$$

### Лабораторная работа № 21

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ВИНЕ

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить комплексонометрическое титрование и определить содержание кальция и магния в вине.

#### Посуда и реактивы

Бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Пипетки вместимостью 1, 5 и 25 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Коническая колба для титрования вместимостью 300 см<sup>3</sup>.

Мерные цилиндры вместимостью 10 и 50 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Воронки диаметрами 3 и 9 см – по 1 шт.

Стеклянный или деревянный шпатель.

Титрованный раствор комплексона III,  $c(1/1H_2Y^{2-}) = 0,01000$  моль/дм<sup>3</sup>.

Аммонийный буферный раствор, pH 9,25.

Раствор оксалата аммония с массовой долей 6,0 %.

Раствор сульфита натрия с массовой долей 2,0 %.

Эриохромовый черный Т, сухая смесь с хлоридом натрия в массовом соотношении 1:100.

Фильтровальная бумага.

### Порядок выполнения работы

**Определение общего содержания кальция и магния.** Пипеткой 5,00 см<sup>3</sup> анализируемого вина переносят в коническую колбу, добавляют 40 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 5,00 см<sup>3</sup> раствора сульфита натрия. Непосредственно перед титрованием в колбу добавляют 5 см<sup>3</sup> аммонийного буферного раствора и эриохромовый черный Т на кончике шпателя. Раствор приобретает винно-красную окраску.

Титруют раствором комплексона III. Точку эквивалентности фиксируют по изменению винно-красной окраски индикатора в синюю. Добавленный титрант затрачивается на взаимодействие с солями кальция и магния.

**Определение магния.** К 25,00 см<sup>3</sup> вина добавляют 1,00 см<sup>3</sup> раствора оксалата аммония, смесь охлаждают под струей воды для осаждения кальция. Отделяют образовавшийся белый осадок оксалата кальция, фильтруя раствор через складчатый фильтр в сухой химический стакан.

Пипеткой помещают 5,00 см<sup>3</sup> фильтрата в коническую колбу и определяют в пробе магний, как описано выше.

Содержание кальция находят по разности двух титрований.

**Расчет.** Содержание магния в вине  $c(\text{Mg}^{2+})$ , мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле:

$$c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{c(1/1\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \cdot V_2(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \cdot M(1/1\text{Mg}^{2+}) \cdot 1000}{V_{\Pi}},$$

где  $c(1/1\text{H}_2\text{Y}^{2-})$  – концентрация титранта, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_2(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$  – объем титранта, затраченный на титрование магния, см<sup>3</sup>;  $V_{\Pi}$  –

объем пробы вина, взятый на титрование,  $\text{см}^3$ ;  $M(1/1\text{Mg}^{2+})$  – масса эквивалента магния, г/моль.

Содержание кальция в вине  $c(\text{Ca}^{2+})$ , мг/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле:

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{c(1/1\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \cdot [V_1(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) - V_2(\text{H}_2\text{Y}^{2-})] \cdot M(1/1\text{Ca}^{2+}) \cdot 1000}{V_{\text{п}}},$$

где  $V_1(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$  – объем титранта, затраченный на титрование суммы кальция и магния,  $\text{см}^3$ ;  $M(1/1\text{Ca}^{2+})$  – масса эквивалента кальция, г/моль.

## Лабораторная работа № 22

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ В САХАРНЫХ РАСТВОРАХ

Диффузионный сок содержит сахарозу и несахара (растворимые белковые, пектиновые вещества, продукты их распада, редуцирующие сахара, аминокислоты, соли органических и неорганических кислот). Несахара препятствуют получению кристаллической сахарозы и увеличивают потери сахара с мелассой. Для удаления несахаров из сахарных растворов их обрабатывают известью с последующим удалением ее избытка диоксидом углерода. Контроль содержания солей кальция в сахарных растворах, сиропе и мелассе осуществляют комплексонометрически. Определение основано на способности комплексона III образовывать с кальцием в щелочной среде прочное внутрикомплексное соединение – комплексонат кальция.

Соли кальция определяют методом обратного комплексонометрического титрования в присутствии аммонийного буферного раствора и индикатора – эриохромового черного Т.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить методику обратного комплексонометрического титрования и определить содержание солей кальция в сахарных растворах (соке, сиропе или мелассе).

## Приборы, посуда и реактивы

Технические весы 3-го класса точности.

Бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Пипетка Мора вместимостью 10 или 15 см<sup>3</sup>.

Коническая колба для титрования вместимостью 250 см<sup>3</sup>.

Мерные цилиндры вместимостью 10 и 100 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Воронка диаметром 3 см.

Стеклянный или деревянный шпатель.

Титрованный раствор комплексона III,  $c(1/1\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0,02000$  моль/дм<sup>3</sup>.

Стандартный раствор сульфата магния,  $c(1/\text{MgSO}_4) = 0,02000$  моль/дм<sup>3</sup>.

Аммонийный буферный раствор, pH 9,25.

Индикатор – эриохромовый черный Т, сухая смесь с хлоридом натрия в массовом соотношении 1:100.

## Порядок выполнения работы

**Анализ сока, сиропа или мелассы.** Пробу сахарного раствора ( $10 \pm 0,01$  г сока,  $5 \pm 0,01$  г сиропа или  $1 \pm 0,01$  г мелассы), взвешенную на технических весах, количественно переносят в колбу для титрования, добавляют 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. К раствору прибавляют 5 см<sup>3</sup> буферной раствора, 10,00 или 15,00 см<sup>3</sup> (в зависимости от анализируемого продукта) титрованного раствора комплексона III,  $V(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$  и 20–30 мг индикатора.



В растворе должен находиться избыток комплексона III, о чем свидетельствует синяя окраска раствора. Если раствор окрашен в сиреневый или винно-красный цвет, раствор комплексона III необходимо добавить.

Бюретку заполняют стандартным раствором сульфата магния.

Не вступивший в реакцию избыток комплексона III титруют стандартным раствором сульфата магния до изменения синей окраски раствора в вишневую от добавления одной капли титранта.

По результатам трех определений рассчитывают средний объем раствора сульфата магния, затраченный на титрование,  $V(\text{MgSO}_4)$ .

Аналогично выполняют титрование 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Записывают объем раствора сульфата магния, затраченный на титрование,  $V'(\text{MgSO}_4)$ .

**Расчет.** Массовую долю солей кальция ( $\omega$ , %) в сахарном растворе в пересчете на CaO находят по формуле:

$$\omega = \frac{[V(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) - V(\text{MgSO}_4)] - [V(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) - V'(\text{MgSO}_4)] \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где  $m$  – масса навески анализируемого продукта, г.

### Лабораторная работа № 23

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В МОЛОКЕ

Определение основано на способности комплексона III образовывать в щелочной среде при pH 12–13 комплексные соединения с кальцием, а при pH 10 – с кальцием и магнием. Анализ выполняют методом обратного титрования.

**Ц е л ь р а б о т ы:** определить в молоке содержание солей кальция и магния методом обратного комплексонометрического титрования.

#### Посуда и реактивы

Бюретки вместимостью 25 см<sup>3</sup> – 2 шт.

Пипетка Мора вместимостью 5 см<sup>3</sup>.

Конические колбы для титрования вместимостью 300 см<sup>3</sup> – 2 шт.

Мерные цилиндры вместимостью 10 и 100 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Воронка диаметром 3 см.

Стеклянный или деревянный шпатель.



Титрованный раствор хлорида кальция с концентрацией  $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ .

Титрованный раствор хлорида магния с концентрацией  $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ .

Титрованный раствор комплексона III,  $c(1/1\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$ .

Аммонийный буферный раствор, pH 10.

Раствор гидроксида натрия с концентрацией  $2,0 \text{ моль/дм}^3$ .

Эриохромовый черный Т, сухая смесь с хлоридом натрия в массовом соотношении 1:100.

Мурексид, сухая смесь с хлоридом натрия в массовом соотношении 1:20.

### Порядок выполнения работы

**Определение солей кальция.** Одну бюретку заполняют титрованным раствором комплексона III, вторую – стандартным раствором  $\text{CaCl}_2$ .

В колбу для титрования пипеткой помещают  $5,00 \text{ см}^3$  анализируемого молока, мерными цилиндрами добавляют  $90\text{--}95 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и  $5 \text{ см}^3$  раствора  $\text{NaOH}$ . Из бюретки отмеряют  $3,50 \text{ см}^3$  раствора комплексона III, раствор перемешивают и оставляют на 2 мин. Небольшими порциями прибавляют мурексид на кончике шпателя до сиреневой окраски.

Анализируемый раствор титруют раствором  $\text{CaCl}_2$ , добавляя его по каплям и перемешивая, до появления устойчивой розовой окраски. Измеряют по бюретке объем раствора  $\text{CaCl}_2$ , пошедший на титрование,  $V(\text{CaCl}_2)$ . Затем из бюретки по каплям добавляют раствор комплексона III до сиреневой окраски, устойчивой в течение 1 мин. Если сиреневая окраска изменяется, добавляют еще каплю раствора комплексона III. По бюретке измеряют общий объем раствора комплексона III, прибавленный в колбу,  $V(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$ .

**Расчет.** Вычисляют объем раствора комплексона III, вступившего в реакцию с кальцием,  $V_1(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$ :

$$V_1(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = V(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) - V(\text{CaCl}_2).$$

Массовую долю кальция в молоке  $\omega(\text{Ca}^{2+})$ , мг %, рассчитывают по формуле:

$$\omega(\text{Ca}^{2+}) = \frac{V_1(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \cdot m \cdot \rho \cdot 100}{V_{\text{п}}},$$

где  $m$  — масса кальция, соответствующая  $1 \text{ см}^3$  раствора комплексона III с концентрацией  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ ;  $m = 2 \text{ мг}$ ;  $\rho$  — плотность молока ( $0,97 \text{ г/см}^3$ );  $V_{\text{п}}$  — объем пробы молока,  $\text{см}^3$ .

**Определение солей магния.** Одну бюретку заполняют титрованным раствором комплексона III, вторую — стандартным раствором  $\text{MgCl}_2$ .

В колбу для титрования пипеткой помещают  $5,00 \text{ см}^3$  анализируемого молока, мерными цилиндрами добавляют  $90\text{--}95 \text{ см}^3$  дистиллированной воды,  $5 \text{ см}^3$  аммонийного буферного раствора и эриохромовый черный Т на кончике штапеля. Из бюретки приливают  $5,00 \text{ см}^3$  раствора комплексона III, раствор окрашивается в синий цвет. Выдерживают раствор 2 мин и титруют раствором  $\text{MgCl}_2$  до изменения окраски в винно-красную. Измеряют объем раствора  $\text{MgCl}_2$ , пошедший на титрование,  $V(\text{MgCl}_2)$ . Затем из бюретки по каплям добавляют раствор комплексона III до восстановления синей окраски, устойчивой в течение 1 мин. Измеряют общий объем раствора комплексона III, прибавленный в колбу,  $V(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$ .

**Расчет.** Вычисляют объем раствора комплексона III, вступившего в реакцию с кальцием и магнием,  $V_2(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$ :

$$V_2(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = V(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) - V(\text{MgCl}_2).$$

Массовую долю солей магния в молоке  $\omega(\text{Mg}^{2+})$ , мг %, рассчитывают по формуле:

$$\omega(\text{Mg}^{2+}) = \frac{[V_2(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) - V_1(\text{H}_2\text{Y}^{2-})] \cdot m \cdot \rho \cdot 100}{V_{\text{п}}},$$

где  $m$  — масса магния, соответствующая  $1 \text{ см}^3$  раствора комплексона III с концентрацией  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ ;  $m = 1,21 \text{ мг}$ ;  $\rho$  — плотность молока ( $0,97 \text{ г/см}^3$ );  $V_{\text{п}}$  — объем пробы молока,  $\text{см}^3$ .

## Лабораторная работа № 24

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ В МЯСНЫХ ПРОДУКТАХ

Фосфаты и карбонаты кальция содержатся в костной ткани животного организма и придают ей упругость и прочность. В небольших количествах кальций содержится в крови, лимфе и других жидкостях организма, участвует в свертывании крови и мышечных сокращениях.

**Ц е л ь р а б о т ы:** определить содержание кальция в анализируемом мясном продукте методом прямого комплексонометрического титрования.

#### Приборы, посуда и реактивы

Аналитические весы 2-го класса точности.

Технические весы 3-го класса точности.

Муфельная печь.

Электрическая плитка.

Эксикатор.

Водяная баня.

Бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Градуйрованная пипетка вместимостью 2 см<sup>3</sup>.

Пипетки Мора вместимостью 5 и 10 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Мерная колба вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Коническая колба для титрования вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Тигель диаметром 3–5 см.

Воронка диаметром 5 см.

Стеклянный или деревянный шпатель.

Титрованный раствор комплексона III,  $c(1/1\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0,01000$  моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор гидроксида натрия с концентрацией 2,0 моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор хлороводородной кислоты с массовой долей 25,0 %.

Мурексид, сухая смесь с хлоридом натрия в массовом соотношении 1:20.

Индикаторная бумага "конго".  
Фильтровальная бумага "синяя лента".

### Порядок выполнения работы

**Пробоподготовка.** Массу навески анализируемого мясного продукта — мясо, ветчина, колбаса  $[(3-5) \pm 0,01]$  г помещают в тигель, предварительно обуглив ее на электрической плитке, затем тигель помещают в муфельную печь. Содержимое тигля сжигают при 450–500 °С до постоянной массы, которую контролируют взвешиванием на аналитических весах. Перед взвешиванием тигель охлаждают в эксикаторе 20 мин. После сжигания тигель с золой помещают на кипящую водяную баню и для растворения золы добавляют 5 см<sup>3</sup> раствора HCl. Полученный раствор фильтруют через обеззоленный фильтр в мерную колбу. Тигель и фильтр 2–3 раза промывают дистиллированной водой, промывные воды собирают в мерную колбу. Раствор доводят до метки дистиллированной водой.

**Анализ фильтрата.** Бюретку заполняют титрованным раствором комплексона III. При необходимости уточняют концентрацию титранта по стандартному раствору хлорида кальция (см. лабораторную работу № 18).

Пипеткой отбирают 5,00 см<sup>3</sup> фильтрата и помещают в коническую колбу. Раствор нейтрализуют по индикаторной бумаге "конго", прибавляя по каплям раствор NaOH до розового окрашивания бумаги. Затем в коническую колбу вносят на кончике шпателя индикатор мурексид, приливают 2,00 см<sup>3</sup> раствора NaOH и титруют окрашенный в розовый цвет раствор титрованным раствором комплексона III до перехода окраски в фиолетовую.

**Расчет.** Массовую долю кальция ( $\omega$ , %) рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{c(1/1\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \cdot V(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \cdot M(1/1\text{Ca}^{2+}) \cdot V_{\text{к}} \cdot 100}{m \cdot V_{\text{п}}},$$

где  $c(1/1\text{H}_2\text{Y}^{2-})$  — концентрация титранта, моль/дм<sup>3</sup>;  $V(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$  — объем титранта, затраченный на анализ, см<sup>3</sup>;  $V_{\text{к}}$  — вместимость

мерной колбы,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{II}}$  – объем пробы фильтрата, взятый для анализа,  $\text{см}^3$ ;  $m$  – масса навески продукта, г;  $M(1/1\text{Ca}^{2+})$  – масса эквивалента кальция, г/моль.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. На чем основан метод комплексонометрии?
2. В чем особенности строения комплексонов?
3. Каковы основные физические и химические свойства комплексонов?
4. Чем объясняется прочность комплексонов?
5. Что характеризуют константы устойчивости и нестойкости комплексонов, как они взаимосвязаны?
6. Что называется металлоиндикаторами? Какие требования предъявляются к ним?
7. В чем особенность применения индикаторов в методе комплексонометрии? В чем состоит механизм изменения их окраски?
8. Какие рабочие и стандартные растворы применяются при титровании?
9. Как рассчитать молярную массу эквивалента комплексона III?
10. В каких условиях выполняют комплексонометрическое титрование и почему?
11. В чем особенность комплексонометрии по сравнению с другими титриметрическими методами анализа?
12. Присутствие каких ионов обуславливает жесткость воды и как ее устанавливают комплексонометрически? В каких единицах измеряют жесткость воды?
13. В каких координатах строят комплексонометрическую кривую титрования?
14. От каких факторов и как зависит величина скачка на кривой титрования?
15. Какие способы титрования приняты в комплексонометрии?
16. Какие аналитические задачи решают методом комплексонометрического титрования?

## ПРОГРАММА ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ

### ВАРИАНТ № 1

1. Укажите среду, в которой возможно комплексометрическое определение  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

- |                 |                 |
|-----------------|-----------------|
| 1. Щелочная.    | 3. Кислая.      |
| 2. Нейтральная. | 4. Слабокислая. |

2. На титрование  $10,0 \text{ см}^3$  минеральной воды затрачено  $10,50 \text{ см}^3$   $0,020 \text{ моль/дм}^3$  раствора комплексона III. Рассчитайте жесткость анализируемой воды ( $\text{ммоль/дм}^3$ ).

- |         |         |
|---------|---------|
| 5. 21,0 | 7. 10,5 |
| 6. 42,0 | 8. 5,25 |

3. Укажите металлоиндикаторы.

- |                                 |                                      |
|---------------------------------|--------------------------------------|
| 9. Флуоресцеин, эозин.          | 11. Крахмал, лакмус.                 |
| 10. Дифениламин, фенол-фталейн. | 12. Эриохромовый черный Т, мурексид. |

4. К  $100 \text{ см}^3$   $10^{-3} \text{ моль/дм}^3$  раствора соли  $\text{Zn}^{2+}$  прибавлено  $90,0 \text{ см}^3$  раствора комплексона III такой же концентрации. Рассчитайте  $\text{pMe}$ .

- |         |         |
|---------|---------|
| 13. 4,0 | 15. 2,0 |
| 14. 3,0 | 16. 9,8 |

5. Вычислите концентрацию ( $\text{моль/дм}^3$ ) раствора, в  $50 \text{ см}^3$  которого содержится 3,72 г двуводного препарата комплексона III.

- |          |          |
|----------|----------|
| 17. 0,01 | 19. 0,20 |
| 18. 0,10 | 20. 0,02 |

### ВАРИАНТ № 2

1. Укажите металлоиндикатор.

- |           |              |
|-----------|--------------|
| 1. Эозин. | 3. Мурексид. |
|-----------|--------------|

2. Эриоглауцин.

4. Дифениламин.

2. На титрование раствора соли  $\text{Ca}^{2+}$  израсходовано  $15,00 \text{ см}^3$   $0,05000 \text{ моль/дм}^3$  раствора комплексона III. Вычислите массу (г)  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе.

5. 0,0300.

7. 0,0600.

6. 0,0150.

8. 0,0075.

3. К  $100 \text{ см}^3$   $10^{-3} \text{ моль/дм}^3$  раствора соли  $\text{Mg}^{2+}$  добавлено  $99,0 \text{ см}^3$  раствора комплексона III такой же концентрации. Рассчитайте  $\text{pMe}$ .

9. 4.

11. 3.

10. 5.

12. 6.

4. Какой состав характерен для комплексов металлов с комплексонами III?

13. 1 : 2.

15. 1 : 1.

14. 1 : 3.

16. 1 : 4.

5. Вычислите концентрацию ( $\text{моль/дм}^3$ ) раствора, в  $100 \text{ см}^3$  которого содержится  $1,86 \text{ г}$  двуводного препарата комплексона III.

17. 0,01.

19. 0,02.

18. 0,005.

20. 0,05.

### ВАРИАНТ № 3

1. Какое количество (г) безводного комплексона III содержится в  $10,0 \text{ см}^3$   $0,20 \text{ моль/дм}^3$  раствора?

1. 0,67.

3. 1,49.

2. 0,74.

4. 1,34.

2. Укажите факторы, не влияющие на величину скачка на кривой титрования.

5. Исходные концентрации растворов,  $\text{pH}$ .

6. Состав комплекса, концентрация титранта.

7. Константы нестойкости образующихся комплексона-тов,  $\text{pH}$  титруемого раствора.

8. Константы нестойкости образующихся комплексона-  
тов, исходные концентрации растворов.

3. Укажите функциональную группу в составе комплексона, атом  
которой замещается на металл с образованием соли.

- |                             |                           |
|-----------------------------|---------------------------|
| 9. $-\text{SO}_3\text{H}$ . | 11. $-\text{CONH}_2$ .    |
| 10. $\text{H}_2\text{N}-$ . | 12. $\text{HN}=\text{}$ . |

4. Какое количество (моль)  $\text{Ca}^{2+}$  содержится в растворе, на титро-  
вание которого расходуется  $5,80 \text{ см}^3$   $0,05 \text{ моль/дм}^3$  раствора ком-  
плексона III?

- |                            |                           |
|----------------------------|---------------------------|
| 13. $11,6 \cdot 10^{-3}$ . | 15. $5,8 \cdot 10^{-3}$ . |
| 14. $2,9 \cdot 10^{-1}$ .  | 16. $2,9 \cdot 10^{-4}$ . |

5. Какому требованию должен соответствовать металлоиндика-  
тор?

- |   |   |
|---|---|
| 17. $\beta_{\text{MeY}} < \beta_{\text{MeInd}}$ . | 19. $\beta_{\text{MeY}} > \beta_{\text{MeInd}}$ .   |
| 18. $\beta_{\text{MeY}} = \beta_{\text{MeInd}}$ . | 20. $\beta_{\text{MeY}} \gg \beta_{\text{MeInd}}$ . |

#### ВАРИАНТ № 4

1. Укажите функциональную группу, входящую в состав ком-  
плексона, атом которой замещается на металл.

- |                          |                               |
|--------------------------|-------------------------------|
| 1. $-\text{CONH}_2$ .    | 3. $-\text{PO}_3\text{H}_2$ . |
| 2. $\text{HN}=\text{}$ . | 4. $\text{H}_2\text{N}-$ .    |

2. Какая масса (г) безводного комплексона III необходимо для  
приготовления  $200 \text{ см}^3$   $0,2 \text{ моль/дм}^3$  раствора?

- |          |          |
|----------|----------|
| 5. 29,8. | 7. 13,4. |
| 6. 26,8. | 8. 14,9. |

3. К  $100 \text{ см}^3$   $10^{-2} \text{ моль/дм}^3$  раствора соли  $\text{Fe}^{2+}$  добавлено  $99 \text{ см}^3$   
раствора комплексона III такой же концентрации. Рассчитайте  
 $\rho_{\text{Me}}$  (конкурирующими реакциями пренебречь).

- |          |        |
|----------|--------|
| 9. 5.    | 11. 4. |
| 10. 4,5. | 12. 6. |



4. Какой фактор не оказывает влияния на прочность комплексного соединения?

13. Температура.
14. Природа комплексообразователя и лиганда.
15. pH титруемого раствора.
16. Концентрация исходных растворов.

5. На титрование раствора соли  $Mg^{2+}$  расходуется  $8,20 \text{ см}^3$   $0,0200 \text{ моль/дм}^3$  раствора комплексона III. Вычислите массу (мг)  $Mg^{2+}$  в анализируемом растворе.

17. 3,9360.
18. 7,8720.
19. 0,1640
20. 1,9680

### ВАРИАНТ № 5

1. Укажите факторы, влияющие на величину скачка на кривой титрования.

1. Константа нестойкости комплексоната, pH.
2. Исходные концентрации растворов, константа нестойкости образующего комплекса, pH.
3. Исходные концентрации растворов, константа нестойкости комплексоната.
4. Константа нестойкости комплексоната и его состав.

2. Какая масса (г) безводного комплексона III содержится в  $100 \text{ см}^3$   $0,05 \text{ моль/дм}^3$  раствора?

5. 1,68.
6. 1,86.
7. 3,36.
8. 3,72.

3. Укажите заряд внутренней сферы комплекса  $Se^{3+}$  с комплексоном III.

9. + 1.
10. - 1.
11. - 3.
12. + 3.

4. На титрование  $50,00 \text{ см}^3$  водопроводной воды затрачено  $7,50 \text{ см}^3$   $0,02000 \text{ моль/дм}^3$  раствора комплексона III. Вычислить жесткость анализируемой воды ( $\text{ммоль/дм}^3$ ).

- |          |          |
|----------|----------|
| 13. 6,0. | 15. 1,5. |
| 14. 3,0. | 16. 7,5. |

5. Рассчитайте  $p\text{Me}$  в точке эквивалентности при титровании  $0,01 \text{ моль/дм}^3$  раствора  $\text{CaCl}_2$  раствором комплексона III такой же концентрации в присутствии аммонийного буферного раствора.

- |          |          |
|----------|----------|
| 17. 2,0. | 19. 4,0. |
| 18. 6,3. | 20. 3,0. |

### ВАРИАНТ № 6

1. Рассчитайте  $p\text{Me}$  в начале скачка на кривой титрования раствора  $\text{CaCl}_2$  раствором комплексона III;  $p\text{H} = 9$  (аммонийный буферный раствор), концентрации титруемого раствора и титранта  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ .

- |       |         |
|-------|---------|
| 1. 4. | 3. 5,5. |
| 2. 2. | 4. 3.   |

2. Какую величину откладывают по оси ординат на кривой титрования?

- |                         |                  |
|-------------------------|------------------|
| 5. $p\text{Me}$ .       | 7. $p\text{H}$ . |
| 6. $[\text{Me}^{n+}]$ . | 8. $p\text{K}$ . |

3. Укажите заряд внутренней сферы комплекса  $\text{Sn}^{4+}$  с комплексоном III.

- |         |         |
|---------|---------|
| 9. 0.   | 11. +1. |
| 10. -2. | 12. +4. |

4. На титрование раствора соли  $\text{Pb}^{2+}$  затрачено  $3,20 \text{ см}^3$   $0,01000 \text{ моль/дм}^3$  раствора комплексона III. Какова масса (г)  $\text{Pb}^{2+}$  в растворе?

- |             |             |
|-------------|-------------|
| 13. 0,0133. | 15. 0,0066. |
| 14. 0,0320. | 16. 0,0033. |

5. Какая масса ( г ) безводного комплексона III содержится в  $150 \text{ см}^3$   $0,2 \text{ моль/дм}^3$  раствора?

17. 10,08.

19. 12,24.

18. 7,54.

20. 5,04.

### ВАРИАНТ № 7

1. Присутствие каких солей обуславливает временную жесткость воды?

1.  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ .      3.  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ .

2.  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .      4.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

2. Какая масса ( г ) безводного комплексона III необходимо для приготовления  $250 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ моль/дм}^3$  раствора?

5. 18,6.

7. 9,3.

6. 8,4.

8. 16,8.

3. Рассчитайте массу (мг)  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе, содержащем  $\text{Mg}^{2+}$ , если на титрование в присутствии мурексида расходуется  $3,50 \text{ см}^3$   $0,0200 \text{ моль/дм}^3$  раствора комплексона III.

9. 1,40.

11. 5,60.

10. 2,80.

12. 1,68.

4. Вычислите  $p\text{Me}$  в конечной точке скачка на кривой титрования раствора сульфата магния раствором комплексона III при  $p\text{H} = 9$  и концентрации титруемого раствора и титранта  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ .

13. 4,0.

15. 4,9.

14. 6,7.

16. 3,4.

5. Какой фактор обуславливает окраску раствора в точке эквивалентности?

17. Окраска комплекса металла с комплексоном III.

18. Собственная окраска металлоиндикатора.

19. Окраска комплекса металла с индикатором.

20. Изменение  $p\text{H}$  раствора.

## ВАРИАНТ № 8

1. Присутствие каких солей вызывает постоянную жесткость воды?

- |   |  |
|---|--|
| 1. $\text{CaCl}_2$ , $\text{BaCl}_2$ .          | 3. $\text{CaCO}_3$ , $\text{MgCO}_3$ .         |
| 2. $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{MgSO}_4$ . | 4. $\text{K}_2\text{CO}_3$ , $\text{CaCO}_3$ . |

2. На титрование  $10,00 \text{ см}^3$   $0,05000$  моль/дм<sup>3</sup> раствора  $\text{MgSO}_4$  расходуется  $12,50 \text{ см}^3$  раствора комплексона III. Какова концентрация титранта (моль/дм<sup>3</sup>)?

- |             |            |
|-------------|------------|
| 5. 0,06250. | 7. 0,6250. |
| 6. 0,03125. | 8. 0,0400. |

3. Какому требованию должен соответствовать металлоиндикатор?

- |   |  |
|---|--|
| 9. $\beta_{\text{MeY}} < \beta_{\text{MeInd}}$ .  | 11. $\beta_{\text{MeY}} = \beta_{\text{MeInd}}$ .  |
| 10. $\beta_{\text{MeY}} > \beta_{\text{MeInd}}$ . | 12. $\beta_{\text{MeY}} << \beta_{\text{MeInd}}$ . |

4. К  $100 \text{ см}^3$   $0,1$  моль/дм<sup>3</sup> раствора соли  $\text{Zn}^{2+}$  добавлено  $10,0 \text{ см}^3$  раствора комплексона III такой же концентрации. Рассчитайте  $p_{\text{Me}}$ , разбавлением и конкурирующими реакциями комплексообразования пренебречь.

- |          |          |
|----------|----------|
| 13. 4,0. | 15. 3,1. |
| 14. 2,0. | 16. 1,1. |

5. Вычислите концентрацию (моль/дм<sup>3</sup>) раствора, в  $200 \text{ см}^3$  которого содержится  $3,36$  г безводного комплексона III.

- |           |           |
|-----------|-----------|
| 17. 0,1.  | 19. 0,02. |
| 18. 0,05. | 20. 0,5.  |

## ВАРИАНТ № 9

1. Какие соли обуславливают общую жесткость воды?

1. Карбонаты, сульфаты, гидрокарбонаты  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .
2. Сульфаты, карбонаты  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ .
3. Хлориды, гидрокарбонаты  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ .
4. Карбонаты, гидрокарбонаты  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ .

2. К  $100 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ моль/дм}^3$  раствора соли  $\text{CaCl}_2$  добавлено  $10,0 \text{ см}^3$  раствора комплексона III такой же концентрации. Рассчитайте  $p\text{Me}$ , разбавлением пренебречь.

5. 1,1.

7. 2,0.

6. 4,0.

8. 3,0.

3. Какие индикаторы применяются в комплексонометрии?

9. pH-индикаторы и металлоиндикаторы.

10. Адсорбционные и металлоиндикаторы.

11. Адсорбционные и редокс-индикаторы.

12. pH-, адсорбционные и редокс-индикаторы.

4. Какой объем ( $\text{см}^3$ )  $0,02 \text{ моль/дм}^3$  раствора комплексона III расходуется на титрование  $20 \text{ см}^3$   $0,01 \text{ моль/дм}^3$  раствора  $\text{CaCl}_2$ ?

13. 5.

15. 20.

14. 10.

16. 2.

5. Вычислите массу навески (г) безводного комплексона III, необходимую для приготовления  $500 \text{ см}^3$   $0,02 \text{ моль/дм}^3$  раствора.

17. 6,72.

19. 3,36

18. 1,68.

20. 2,58.

#### ВАРИАНТ № 10

1. Рассчитайте  $p\text{Me}$  в конечной точке скачка на кривой титрования  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  раствора комплексона III раствором  $\text{CaCl}_2$  такой же концентрации.

1. 6,0.

3. 4,0.

2. 8,0.

4. 5,5.

2. Какая масса (г) безводного комплексона III содержится в  $50,0 \text{ см}^3$   $0,200 \text{ моль/дм}^3$  раствора?

5. 7,44.

7. 3,72.

6. 3,36.

8. 6,72.

3. Закончите уравнение образования комплекса  $\text{Me}^{2+}$  с комплексом III:  $\text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \dots$

9. ...  $\rightleftharpoons \text{MeY}^{2-} + 2\text{H}^+$ .      11. ...  $\rightleftharpoons \text{MeY}^- + \text{H}^+$ .  
 10. ...  $\rightleftharpoons \text{MeY} + 2\text{H}^+$ .      12. ...  $\rightleftharpoons \text{MeY}^{2-} + \text{H}^+$ .

4. Укажите преимущество комплексона III по сравнению с комплексоном II для решения аналитических задач.

13. Образование комплексов с металлами одинакового состава.
14. Большая растворимость в воде.
15. Образование окрашенных комплексов с металлами.
16. Образование растворимых комплексов с металлами.

5. Рассчитайте концентрацию раствора (моль/дм<sup>3</sup>), в 250 см<sup>3</sup> которого содержится 0,83 г безводного комплексона III.

17. 0,2.      19. 0,1.
18. 0,01.      20. 0,02.

### ВАРИАНТ № 11

1. На титрование 10,0 см<sup>3</sup> водопроводной воды затрачено в присутствии эриохромового черного Т и аммонийного буферного раствора 5,80 см<sup>3</sup> 0,0100 моль/дм<sup>3</sup> раствора комплексона III. Рассчитайте общую жесткость анализируемой воды (ммоль/дм<sup>3</sup>).

1. 2,32.      3. 0,58.
2. 5,80.      4. 11,6.

2. Укажите соотношения, в которых реагирует комплексон III с ионами металлов.

5. Обратные исходным концентрациям.
6. Стехиометрические.
7. Пропорциональные степени окисления металла.
8. Обратно пропорциональные молярным массам реагирующих веществ.

3. Закончите уравнение образования комплекса  $\text{Me}^{3+}$  с комплексоном III:  $\text{Me}^{3+} + \text{H}_2\text{R}^{2-} \rightleftharpoons \dots$

9. ...  $\rightleftharpoons \text{MeR}^{2-} + 2\text{H}^+$ .      11. ...  $\rightleftharpoons \text{MeR}^- + 2\text{H}^+$ .
10. ...  $\rightleftharpoons \text{MeR}^- + \text{H}^+$ .      12. ...  $\rightleftharpoons \text{MeR} + 2\text{H}^+$ .

4. К  $100 \text{ см}^3$   $0,01 \text{ моль/дм}^3$  раствора хлорида магния добавлено  $10 \text{ см}^3$  раствора комплексона III такой же концентрации. Рассчитайте  $pMe$ .

13. 2,1.

15. 3,1

14. 4,0.

16. 5,0.

5. Вычислите концентрацию раствора ( $\text{моль/дм}^3$ ), в  $500 \text{ см}^3$  которого содержится 3,32 г безводного комплексона III.

17. 0,5.

19. 0,05.

18. 0,02.

20. 0,01.

### ВАРИАНТ № 12

1. При каких значениях  $pH$  определяют  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ ?

1.  $\leq 7$ .

3.  $= 7$ .

2.  $> 7$ .

4.  $< 7$ .

2. Ионы каких металлов можно определить комплексонометрическим титрованием?

5.  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $K^+$ .

7.  $Ca^{2+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $Fe^{2+}$ .

6.  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Li^+$ .

8.  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ .

3. Раствор  $Ca(NO_3)_2$  недотитрован раствором комплексона III на 10 %, концентрации титруемого раствора и титранта  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ . Рассчитайте  $pMe$ .

9. 2,0.

11. 4,0.

10. 3,0.

12. 1,0.

4. Вычислите массу (г)  $Ca^{2+}$  в растворе, на титрование которого затрачено не более  $6,0 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ моль/дм}^3$  раствора комплексона III.

13. 0,600.

15. 0,048.

14. 0,024.

16. 0,012.

5. Какая масса (г) безводного комплексона III содержится в  $200 \text{ см}^3$   $0,05 \text{ моль/дм}^3$  раствора?

17. 3,78.

19. 6,72.

18. 3,36.

20. 5,04.

### ВАРИАНТ № 13

1. Укажите состав, характерный для комплексонатов.

1. 1 : 1.

3. 2 : 3.

2. 1 : 1 и 1 : 2.

4. 1 : 2.

2. Рассчитайте рМе в точке эквивалентности при титровании 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора комплексона III раствором MgSO<sub>4</sub> такой же концентрации.

5. 4,00.

7. 6,50.

6. 4,85.

8. 4,35.

3. Закончите уравнение образования комплекса Zn<sup>2+</sup> с комплексоном III:  $\text{Zn}^{2+} + \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \rightleftharpoons \dots$

9.  $\dots \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{ZnY} + 2\text{H}^+$ .

11.  $\dots \rightleftharpoons \text{ZnHY} + 2\text{Na}^+ + \text{H}^+$ .

10.  $\dots \rightleftharpoons \text{ZnH}_2\text{Y} + 2\text{Na}^+$ .

12.  $\dots \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{ZnY} + 2\text{H}^+$ .

4. На титрование 20,0 см<sup>3</sup> водопроводной воды израсходовано 5,80 см<sup>3</sup> 0,020 моль/дм<sup>3</sup> раствора комплексона III. Рассчитайте общую жесткость воды (ммоль/дм<sup>3</sup>).

13. 5,8.

15. 2,9.

14. 11,6.

16. 1,5.

5. Какая масса (г) безводного комплексона III содержится в 500 см<sup>3</sup> 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствора?

17. 2,50.

19. 1,68.

18. 3,36.

20. 1,98.



## ВАРИАНТ № 14

1. Рассчитайте концентрацию раствора (моль/дм<sup>3</sup>), содержащего 2,07 г безводного комплексона III в 250 см<sup>3</sup>.

- |           |           |
|-----------|-----------|
| 1. 0,025. | 3. 0,075. |
| 2. 0,050. | 4. 0,100. |

2. Вычислите рМе в конечной точке скачка на кривой титрования 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора комплексона III раствором CaCl<sub>2</sub> такой же концентрации.

- |         |         |
|---------|---------|
| 5. 4,0. | 7. 2,0. |
| 6. 3,0. | 8. 5,0. |

3. На титрование раствора соли Mg<sup>2+</sup> расходуется 10,20 см<sup>3</sup> 0,0100 моль/дм<sup>3</sup> раствора комплексона III. Рассчитайте массу (мг) Mg<sup>2+</sup> в растворе.

- |            |            |
|------------|------------|
| 9. 2,448.  | 11. 1,244. |
| 10. 4,896. | 12. 0,102. |

4. Укажите факторы, не влияющие на величину скачка на кривой титрования.

13. Исходные концентрации титруемых растворов, рН.
14. Константы нестойкости образующихся комплексов, рН.
15. Состав и устойчивость комплекса комплексона III с индикатором.
16. Константы нестойкости комплексонов, исходные концентрации растворов.

5. Ионы каких металлов можно определить методом комплексонометрии?

- |   |  |
|---|--|
| 17. K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> .  | 19. Ba <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Th <sup>4+</sup> .                 |
| 18. Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> . | 20. K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> . |

1. Укажите факторы, обуславливающие прочность комплексного соединения.

1. Количество циклов в структуре комплекса, рН.
2. Концентрации исходных растворов, рН.
3. Состав комплекса, концентрация комплексона.
4. Концентрации исходных растворов, степень окисления металла.

2. Какой вместимости ( $\text{см}^3$ ) должна быть мерная колба для приготовления  $0,05 \text{ моль/дм}^3$  раствора комплексона III из фиксанала, содержащего  $0,1 \text{ моль}$  комплексона III?

5. 1000.
6. 500.
7. 250.
8. 2000.

3. Каково основное требование, предъявляемое к металлоиндикатору?

9.  $\beta_{\text{MeY}} < \beta_{\text{MeInd}}$ .
10.  $\beta_{\text{MeY}} > \beta_{\text{MeInd}}$ .
11.  $\beta_{\text{MeY}} \gg \beta_{\text{MeInd}}$ .
12.  $\beta_{\text{MeY}} \ll \beta_{\text{MeInd}}$ .

4. Укажите группировку, входящую в состав комплекса, атом которой замещается на металл.

13.  $-\text{CONH}_2$ .
14.  $-\text{SO}_3\text{H}$ .
15.  $-\text{CHO}$ .
16.  $\text{H}_2\text{N}-$ .

5. К  $100 \text{ см}^3$   $0,01 \text{ моль/дм}^3$  раствора соли  $\text{Me}^{2+}$  добавлено  $99 \text{ см}^3$  раствора комплексона III такой же концентрации. Рассчитайте рМе.

17. 4,3.
18. 4,0.
19. 3,3.
20. 3,0.



## СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Спектральные и оптические методы анализа основаны на взаимодействии определяемого вещества и электромагнитного излучения (ЭМИ). Методы классифицируются по нескольким признакам – принадлежности ЭМИ к определенной части спектра (УФ-спектроскопия, фотоэлектроколориметрия, ИК-спектроскопия), уровню взаимодействия вещества с ЭМИ (атом, молекула, ядро атома), физическим явлениям (эмиссия, абсорбция и т.д.). Классификация спектральных и оптических методов по основным признакам приведена в табл. 12.

Таблица 12

Классификация спектральных и оптических методов

Физическое явление	Уровень взаимодействия	
	Атом	Молекула
	<b><u>Спектральные методы</u></b>	
Поглощение света (абсорбция)	Атомно-абсорбционная спектроскопия – ААС	Молекулярно-абсорбционная спектроскопия – МАС (фотоэлектроколориметрия, спектрофотометрия)
Излучение света (эмиссия)	Атомно-эмиссионная спектроскопия – АЭС (фотометрия пламени)	Молекулярно-эмиссионная спектроскопия – МЭС (люминесцентный анализ)
Вторичная эмиссия	Атомно-флуоресцентная спектроскопия – АФС	Молекулярно-флуоресцентная спектроскопия – МФС
Рассеивание света	–	Спектроскопия рассеяния (нефелометрия, турбидиметрия)
	<b><u>Оптические методы</u></b>	
Преломление света	–	Рефрактометрия
Вращение плоскополяризованного света	–	Поляриметрия

В табл. 13 показан электромагнитный спектр и обозначены уровни взаимодействия веществ с ЭМИ.

Таблица 13

## Электромагнитный спектр излучения

$\lambda$ , нм	$10^{-3}$	10	$2 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^2$	$7,5 \cdot 10^2$	$10^3$	$10^5$	$10^9$	$10^{11}$
Тип по- глощаемого излучения	Рентгенов- ское излучение	УФ-излучение Вакуум- ная УФ- область	УФ-излучение Ближняя УФ- область	Видимое излучение	ИК-излучение Ближняя ИК- область		Микро- волновое излучение	Радио- излуче- ние	
Уровень взаимодей- ствия вещества с ЭМИ	Ядро	Атом			Молекула		Спины электронов		
Типы переходов, вызванных поглоще- нием	Переходы внутрен- них электронов	Переходы внешних электронов	Молекулярное колебание				Молеку- лярное вращение	Изме- нение спино- вого состоя- ния	

# АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ. ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ

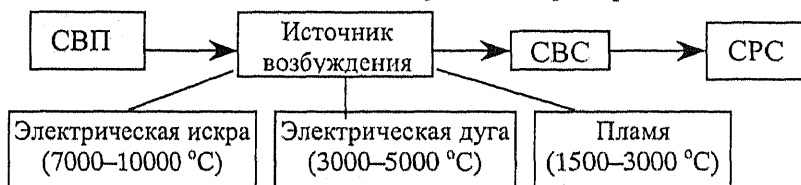
## ОСНОВЫ МЕТОДА

Атомно-эмиссионная спектроскопия – группа методов анализа, основанных на измерении длины волны и интенсивности светового потока, излучаемого возбужденными атомами в газообразном состоянии.

При эмиссионном анализе определяемое вещество, находящееся в газовой фазе, подвергают возбуждению, сообщая системе энергию в виде ЭМИ. Энергия, необходимая для перехода атома из нормального в возбужденное состояние, называется *энергией возбуждения (потенциалом возбуждения)*. В возбужденном состоянии атом находится  $10^{-9}$ – $10^{-8}$  с, затем, возвращаясь на более низкий энергетический уровень, испускает квант света строго определенной частоты и длины волны.

Элементы, содержащиеся в пробе, идентифицируют по набору спектральных линий (на основании частот или длин волн) испускаемого ЭМИ. Количественный анализ основан на измерении интенсивности спектральных линий элементов.

Общая схема спектральных приборов



СВП – система ввода пробы (компрессор для получения аэрозоля).

СВС – система выделения спектра → призма  
→ светофильтр  
→ дифракционная решетка

СРС – система регистрации спектра → визуальная (глаз)  
→ фотографическая (фотопластина)  
→ фотоэлектрическая (фотоэлемент)

**Фотометрия пламени** – метод анализа, основанный на фотометрировании излучения возбужденных в пламени атомов. Вследствие невысокой температуры в пламени возбуждаются спектры элементов, имеющих низкую энергию возбуждения, – щелочные и щелочноземельные металлы.

При использовании наиболее распространенного пламени природного газа в смеси с воздухом ( $t = 1700\text{--}1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) определяют 12 щелочных и щелочноземельных металлов, медь, серебро (табл. 14). Изменяя характеристику пламени, можно увеличить число определяемых элементов (табл. 15).

Таблица 14

Аналитические линии важнейших элементов

Элемент	Длина волны, нм	$E_{\text{возб}}$ , эВ	$E_{\text{и}}$ , эВ	Характеристика (окраска) линии
Калий	766,50	1,62	4,34	Темно-красная линия
Натрий	588,99	2,10	5,14	Желтая линия
Литий	670,78	1,85	5,39	Красная линия
Магний	285,20	4,37	7,65	Фиолетовая линия
Кальций	422,67	3,10	6,11	Фиолетовая линия
Барий	553,55	2,24	5,21	Желто-зеленая линия
Медь	515,50	4,52	7,72	Зеленая линия

Таблица 15

Характеристика пламени

Горючий газ	Окислитель	$t$ , $^{\circ}\text{C}$	Возбуждаемые элементы
Природный газ (пропан-бутан)	Воздух	1800	Щелочные металлы
Ацетилен	Воздух	2200	Щелочные и щелочноземельные металлы
Водород	Кислород	2800	Щелочные, щелочноземельные и тяжелые металлы
Ацетилен	Кислород	3100	Ag, Cu, Mn
Ацетилен	Оксид азота $\text{N}_2\text{O}$	3200	Тяжелые металлы (Pb, Cr, Cd, Fe, Sn)

Возбуждению атомов в пламени предшествуют другие процессы, происходящие в пламени: испарение растворителя, кристаллизация пробы, сублимация (возгонка) твердого вещества, термическая диссоциация (распад молекулы на атомы). Под действием температуры пламени атомы металла переходят в возбужденное состояние ( $Me \cdot \rightarrow Me^*$ ), рис. 14. При переходе атома из возбужденного в нормальное состояние происходит эмиссия. Возбуждению атомов может сопутствовать *ионизация*, приводящая к завышению результатов анализа, т.к. энергия излучения ионов накладывается на излучение определяемых элементов. Кроме того, энергия, излучаемая возбужденными атомами, может поглощаться невозбужденными атомами и другими частицами, не попадая на фотоэлемент (*самопоглощение*). Это явление приводит к заниженным результатам анализа. Для получения достоверных данных необходимо устранить явления ионизации атомов и самопоглощения.

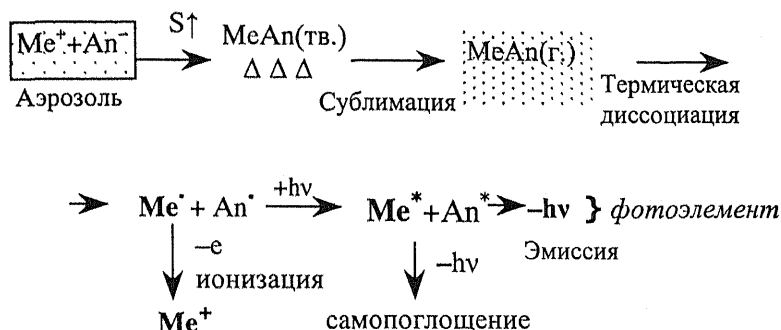


Рис. 14. Схема процессов и физических явлений, происходящих в пламени

Качественный анализ проводят по окраске перлов пламени и характерным спектральным линиям элементов (табл. 14). Количественный анализ основан на эмпирической зависимости интенсивности спектральной линии ( $I$ ) определяемого элемента от его концентрации в пробе ( $c$ ), которая описывается уравнением Ломкина-Шейбе:

$$I = a \cdot c^b,$$

где  $a$  — коэффициент, зависящий от режима работы источника возбуждение (температуры и стабильности пламени);  $b$  — коэффициент самопоглощения.

Для определения концентрации металла в пробе применяют методы градуировочного графика и добавок.

#### **Устройство пламенного фотометра.**

☞ Прибор включают в электрическую сеть за 10–15 мин до начала работы. Настройку прибора осуществляет преподаватель или лаборант. Запрещается оставлять действующий прибор без присмотра!

Схема пламенного фотометра представлена на рис. 15. Анализируемый раствор через капилляр 1 под действием сжатого воздуха от компрессора 2 всасывается в распылитель 3 и в виде мелкодисперсного аэрозоля поступает в пламя горелки 5, предварительно смешиваясь с горючим газом. Конденсат выводится из распылителя и собирается в сосуде 4.

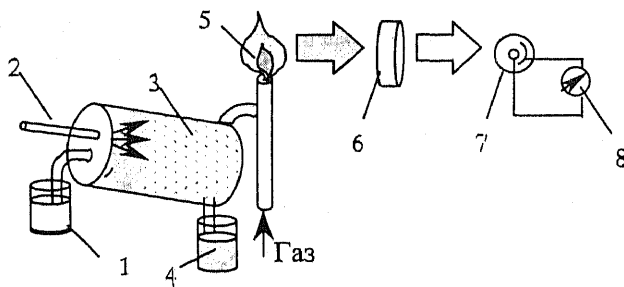


Рис. 15. Схема пламенного фотометра: 1 — сосуд с анализируемым раствором; 2 — трубопровод от компрессора; 3 — распылитель; 4 — сосуд с конденсатом; 5 — пламя; 6 — светофильтр; 7 — фотоземлент; 8 — микроамперметр

Возбужденные в пламени атомы элементов излучают свет определенной длины волны. Для устранения мешающего влияния излучения других элементов в приборе имеется система чувствительных селективных светофильтров 6, позволяющих выделить из общего светового потока излучение определяемого элемента.



Монохроматический световой поток, попадая на фотоэлемент 7, вызывает фототок, интенсивность которого регистрирует микроамперметр 8. Измеряемая прибором величина – интенсивность излучения  $I$ , мкА.

**Порядок работы на приборе.** Подготовка пламенного фотометра включает выбор светофильтра, подачу сжатого воздуха в распылитель от компрессора, подачу горючего газа в горелку. Светофильтр выбирают по окраске пламени при введении в него анализируемого раствора.

Последовательность измерения:

- ♦ проверяют работу распылителя по дистиллированной воде, рукояткой потенциометра устанавливают указатель микроамперметра на нуль;

- ♦ помещают анализируемый раствор под капилляр распылителя, погружая его в сосуд на 5–6 мм; спустя несколько секунд, когда стрелка микроамперметра остановится, записывают показания прибора;

- ♦ после измерений тщательно промывают распылительную систему дистиллированной водой 2–3 мин.

## Лабораторная работа № 25

### ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Определение основано на способности атомов щелочных металлов возбуждаться в пламени и излучать энергию определенной длины волны в видимой части спектра.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить методику определения натрия и калия в водных растворах методом фотометрии пламени.

Приборы, посуда и реактивы

Пламенный фотометр ПАЖ-2.

Набор узкополосных светофильтров.

Мерные колбы вместимостью  $50\text{ см}^3$  – 8 шт.

Градуированные пипетки вместимостью 2 и  $10\text{ см}^3$  – по 1 шт.

Градуированные пробирки вместимостью  $10\text{ см}^3$  – 9 шт.  
 Стандартный раствор NaCl с концентрацией  $0,1000\text{ моль/дм}^3$ .  
 Стандартный раствор KCl с концентрацией  $0,1000\text{ моль/дм}^3$ .

### Порядок выполнения работы

**Приготовление стандартных растворов.** Выбирают диапазон концентраций солей натрия (калия), в котором градуировочный график линеен. Экспериментально установлено, что рабочий диапазон концентраций для солей натрия составляет  $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}\text{ моль/дм}^3$ , калия –  $1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}\text{ моль/дм}^3$ .

Для построения градуировочного графика разбавлением исходного раствора соответствующей соли готовят серию стандартных растворов. По закону эквивалентов рассчитывают объемы исходного раствора, необходимые для приготовления 8 стандартных растворов в выбранном диапазоне концентраций:

$$c_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}} = c_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}}.$$

Рассчитанные объемы раствора пипеткой помещают в мерные колбы и доводят до метки дистиллированной водой.

**Построение градуировочного графика.** Приготовленные растворы помещают в пронумерованные пробирки, одну пробирку заполняют дистиллированной водой.

Проверяют работу распылителя по дистиллированной воде. Фотометрируют стандартные растворы, поочередно в порядке возрастания концентраций помещая пробирки под капилляр распылителя. После установления стационарного состояния пламени через 1–2 мин записывают показания гальванометра. После фотометрирования каждого раствора систему промывают дистиллированной водой. Результаты измерений помещают в таблицу.

Номер опыта	Концентрация определяемого элемента, $\text{моль/дм}^3$	I, мкА

По полученным данным строят градуировочный график в координатах: интенсивность излучения I – концентрация элемента в растворе,  $c_x$ . В выбранном диапазоне концентраций график должен быть линеен.

**Анализ.** Фотометрируют контрольный раствор (получают у преподавателя) или анализируемую воду (водопроводную, минеральную). По градуировочному графику находят концентрацию натрия (калия) в анализируемой пробе ( $c_x$ , моль/дм<sup>3</sup>).

**Расчет.** Содержание элемента в исследуемом растворе ( $m$ , мг) рассчитывают по формуле:

$$m = c_x \cdot V \cdot A_r,$$

где  $V$  – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>;  $A_r$  – относительная атомная масса элемента.

Рассчитывают относительную ошибку определения.

## Лабораторная работа № 26

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ И НАТРИЯ В МОЛОКЕ

Определение основано на способности элементов возбуждаться в пламени горелки и излучать энергию определенной длины волны. По окраске пламени идентифицируют элементы, присутствующие в молоке. Количественный анализ основан на зависимости интенсивности излучения от концентрации калия (натрия) в молоке.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить методику количественного определения калия и натрия в молоке методом фотометрия пламени.

### Приборы, посуда и реактивы

Пламенный фотометр ПАЖ-2.

Набор узкополосных светофильтров.

Мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> – 8 шт.

Мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> – 2 шт.

Градуированные пипетки вместимостью 5 и 10 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Пипетки Мора вместимостью 15 и 20 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Градуированные пробирки вместимостью 10 см<sup>3</sup> – 9 шт.

Стандартный раствор NaCl с концентрацией 1,000 мг/см<sup>3</sup>.

Стандартный раствор KCl с концентрацией 1,000 мг/см<sup>3</sup>.

## Порядок выполнения работы

**Приготовление стандартных растворов.** В мерных колбах вместимостью 100,0 см<sup>3</sup> разбавлением исходных растворов готовят стандартные растворы NaCl и KCl с концентрацией 0,1000 мг/см<sup>3</sup>, для этого пользуются мерной пипеткой вместимостью 10,00 см<sup>3</sup>. Из полученных растворов в мерных колбах вместимостью 50,0 см<sup>3</sup> готовят серию стандартных растворов с интервалом концентраций NaCl  $5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$  мг/см<sup>3</sup> и KCl  $1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$  мг/см<sup>3</sup> (табл. 16).

Таблица 16

Приготовление стандартных растворов

Номер раствора	Объем исходного раствора, см <sup>3</sup>	
	NaCl	KCl
1	3,00	5,00
2	4,00	8,00
3	5,00	10,00
4	6,00	12,00
5	8,00	15,00
6	10,00	20,00

Указанные в табл. 16 объемы растворов пипеткой помещают в мерные колбы и доводят до метки дистиллированной водой. Рассчитывают концентрацию приготовленных растворов по уравнению:

$$c_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}} = c_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}}.$$

**Построение градуировочного графика** выполняют, как описано в лабораторной работе № 25.

**Анализ молока.** Анализируемое молоко разбавляют дистиллированной водой. Для этого помещают пипеткой 2,50 см<sup>3</sup> молока в мерную колбу вместимостью 100,0 см<sup>3</sup> и доводят раствор дистиллированной водой до метки. Пробу тщательно перемешивают и фотометрируют. При определении натрия применяют светофильтр, пропускающий свет с длиной волны 589 нм, калия — 769 нм.

**Расчет.** По градуировочному графику находят концентрацию натрия (калия) в анализируемой пробе ( $c_x$ ). Концентрацию элемента в исследуемом молоке ( $c$ , мг/см<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$c = \frac{c_x \cdot V_k}{V_{\Pi}},$$

где  $V_k$  – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>;  $V_{\Pi}$  – объем пробы молока, см<sup>3</sup>.

## Лабораторная работа № 27

### ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ В МЯСОПРОДУКТАХ

В зависимости от рецептуры массовая доля хлорида натрия в мясных продуктах различна, но строго регламентирована и составляет 2,2–2,5 % (вареные колбасы и окорока), 4,0 % (полукопченые колбасы), 3–6 % (сырокопченые колбасы).

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить методику определения хлорида натрия в мясных продуктах.

### Приборы, посуда и реактивы

Пламенный фотометр ПАЖ-2.

Набор узкополосных светофильтров.

Технические весы 3-го класса точности.

Мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> – 6 шт.

Градуированные пипетки вместимостью 2, 5 и 10 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Химические стаканы вместимостью 250 см<sup>3</sup> – 2 шт.

Мерный цилиндр вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Градуированные пробирки вместимостью 10 см<sup>3</sup> – 9 шт.

Стеклянная палочка с резиновым наконечником.

Воронка диаметром 9 см.

Стандартный раствор NaCl с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

Фильтровальная бумага.

## Порядок выполнения работы

**Приготовление стандартных растворов.** Экспериментально установлено, что рабочий диапазон концентраций хлорида натрия в водном растворе составляет  $5 \cdot 10^{-4}$ –  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. Для построения градуировочного графика разбавлением исходного раствора NaCl готовят серию стандартных растворов. По закону эквивалентов рассчитывают объемы исходного раствора, необходимые для приготовления 6 стандартных растворов в выбранном диапазоне концентраций:

$$c_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}} = c_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}}.$$

Полученные значения помещают в таблицу.

Номер опыта	Концентрация NaCl, моль/дм <sup>3</sup>	Объем исходного раствора NaCl, см <sup>3</sup>	I, мкА
1	$1 \cdot 10^{-3}$	0,50	
2	$2 \cdot 10^{-3}$	1,00	
3	$4 \cdot 10^{-3}$	2,00	
4	$6 \cdot 10^{-3}$	3,00	
5	$8 \cdot 10^{-3}$	4,00	
6	$1 \cdot 10^{-2}$	5,00	

Рассчитанные объемы раствора пипеткой помещают в мерные колбы и доводят до метки дистиллированной водой.

**Построение градуировочного графика** выполняют, как описано в лабораторной работе № 25.

**Анализ мясопродукта.** Массу навески ( $5 \pm 0,01$ ) г измельченного продукта (колбаса, окорок, ветчина), взвешенную на технических весах, помещают в химический стакан. Добавляют 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и перемешивают в течение 40 мин, периодически растирая пробу стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Полученную водную вытяжку фильтруют через складчатый фильтр в сухой химический стакан.

Пипеткой помещают 5,00 см<sup>3</sup> фильтрата в мерную колбу вместимостью 50,0 см<sup>3</sup>, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Параллельно со стандартными растворами

фотометрируют анализируемый раствор. По градуировочному графику находят концентрацию натрия в пробе ( $c_x$ , моль/дм<sup>3</sup>).

**Расчет.** Массовую долю натрия в анализируемом продукте ( $\omega$ , %) рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{c_x \cdot V_k \cdot M(\text{NaCl}) \cdot 100}{V_{\Pi} \cdot 1000 \cdot m},$$

где  $V_k$  – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>;  $V_{\Pi}$  – объем пробы фильтрата, см<sup>3</sup>;  $M(\text{NaCl})$  – молярная масса хлорида натрия, г/моль;  $m$  – масса навески анализируемого продукта, г.

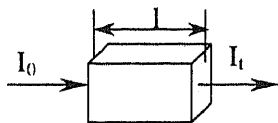
### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. На чем основаны методы атомно-эмиссионной спектроскопии?
2. Как классифицируются источники возбуждения атомов? Каковы их характеристики?
3. На чем основан метод фотометрии пламени?
4. Каково устройство пламенного фотометра? В чем состоит назначение отдельных узлов в схеме прибора?
5. Какие параметры влияют на температуру источника возбуждения атомов?
6. Какие физические явления происходят в пламени?
7. На чем основана идентификация веществ?
8. Как проводят количественные определения?
9. Каковы особенности градуировочного графика?
10. В чем состоит негативное влияние ионизации и самопоглощения на результаты анализа?
11. Как устранить влияние ионизации и самопоглощения?
12. Как состав анализируемого раствора влияет на интенсивность излучения? Каковы приемы устранения этого влияния?
13. Как рассчитывают массу определяемого вещества по результатам измерений?
14. Каковы возможности метода фотометрии пламени при анализе пищевых продуктов?

# ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРИЯ

## ОСНОВЫ МЕТОДА

*Фотоэлектроколориметрия* основана на поглощении света определяемым веществом в видимой области спектра (400 – 760 нм); это разновидность молекулярно-абсорбционной спектроскопии.



Поток света с интенсивностью  $I_0$ , проходящий через светопоглощающий раствор с толщиной  $l$ , частично рассеивается, преломляется, но большая его часть поглощается; из раствора выходит поток  $I_t$ , интенсивность которого меньше  $I_0$ .

Светопоглощение описывается законом Бугера–Ламберта (первый закон светопоглощения). *Слои одинаковой толщины при прочих равных условиях поглощают равную долю падающего монохроматического излучения:*

$$\lg \frac{I_t}{I_0} = -k \cdot l,$$

где  $k$  – коэффициент светопоглощения; знак «–» указывает на уменьшение светового потока.

Закон Бера (второй закон светопоглощения) описывает зависимость светопоглощения от концентрации раствора:

$$k = k' \cdot c,$$

где  $c$  – концентрация раствора, моль/дм<sup>3</sup>;  $k'$  – коэффициент светопоглощения.

Для решения аналитических задач применяется основной (объединенный) закон светопоглощения Бугера–Ламберта–Бера. *Количество электромагнитного излучения, поглощенное раствором, пропорционально концентрации поглощающих частиц и толщине слоя:*

$$\lg \frac{I_t}{I_0} = -k \cdot l \cdot c.$$

Величина  $\lg I_0/I_t$  называется абсорбцией или оптической плотностью ( $A$ ).



Основной закон светопоглощения принимает форму:

$$A = k \cdot l \cdot c.$$

Если концентрация раствора выражена в моль/дм<sup>3</sup>, а толщина поглощающего слоя в см, тогда коэффициент  $k = \epsilon$ , и основной закон светопоглощения имеет вид:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c,$$

где  $\epsilon$  – молярный коэффициент светопоглощения, дм<sup>3</sup>/(моль·см).

*Молярный коэффициент светопоглощения* – мера чувствительности фотометрических методов. Чем больше  $\epsilon$ , тем выше чувствительность метода, тем меньшую концентрацию вещества можно определить.

*Физический смысл  $\epsilon$ :* при  $c = 1$  моль/дм<sup>3</sup> и толщине слоя  $l = 1$  см  $\epsilon = A$ .

*Графический смысл  $\epsilon$ :*  $\epsilon = \operatorname{tg} \alpha$ , где  $\alpha$  – угол наклона градуировочного графика.

*Факторы, влияющие на  $\epsilon$ :*

- ♦ природа вещества; хромофорные и ауксохромные группировки увеличивают  $\epsilon$ ;
- ♦ природа растворителя;
- ♦ природа фотометрического реагента – вещества, которое вступает в стехиометрическую реакцию с определяемым ионом и образует окрашенное соединение;
- ♦ реакция среды (рН раствора);
- ♦ длина волны  $\lambda$ , зависимость  $\epsilon = f(\lambda)$  описывается кривой распределения Гаусса и называется *спектром поглощения* раствора;
- ♦ температура.

Молярный коэффициент светопоглощения *не зависит* от концентрации и толщины поглощающего слоя.

*Анализ состоит из следующих стадий.*

♦ Переведение анализируемого вещества в раствор и отделение при необходимости мешающих компонентов. Фотометрируемый раствор должен быть истинным во всем диапазоне определяемых концентраций.

♦ Анализируемый раствор должен обладать сильным селективным поглощением, т.е. быть окрашенным. Если раствор не

имеет собственной окраски, его переводят в окрашенную форму, применяя фотометрический реагент. Его подбирают так, чтобы молярный коэффициент светопоглощения окрашенной формы вещества был по возможности большим, а условия анализа (рН раствора, температура, природа растворителя) – как можно проще.

♦ Готовят раствор сравнения – растворитель, содержащий все компоненты анализируемого раствора, кроме определяемого вещества.

♦ Изучают спектральную характеристику раствора; по максимальному светопоглощению выбирают оптимальную длину волны света  $\lambda$  и светофильтр; окраска светофильтра должна дополнять окраску анализируемого раствора до белой (табл. 17).

Таблица 17

Области поглощения видимого света

Окраска раствора	Область поглощения, нм	Дополнительная окраска
Желто-зеленая	400 – 450	Фиолетовая
Желтая	450 – 500	Синяя
Красная	500 – 550	Зеленая
Синяя	550 – 590	Желтая
Сине-зеленая	590 – 650	Оранжевая
Зеленая	650 – 750	Красная

♦ Для выбора оптимальной толщины поглощающего слоя (длины кюветы) проверяют выполнение закона Бугера – Ламберта. В наборе к фотометрическим приборам имеются кюветы с толщиной поглощающего слоя от 1 до 50 мм.

При выборе толщины слоя учитывают диапазон значений  $A$ , для которых относительная погрешность измерения минимальна (0,5–1,0 %):  $0,1 < A < 0,8$ . Оптимальная оптическая плотность:  $A = 0,45$ .

♦ Выбирают интервал концентраций, при которых соблюдается закон Бугера – Ламберта – Бера. Для раствора с минимальной концентрацией, помещенного в выбранную кювету, величина  $A$  должна быть не менее 0,1; для раствора с максимальной

ной концентрацией  $A \leq 0,8$ . Растворы, не удовлетворяющие таким требованиям, исключают из серии стандартных. Измеряют оптическую плотность стандартных растворов и строят градуировочный график.

♦ В идентичных условиях измеряют оптическую плотность анализируемого раствора и по градуировочному графику находят концентрацию определяемого вещества в растворе.

Измерения выполняют на фотоэлектроколориметре. Измеряемые величины – оптическая плотность  $A$  и светопропускание  $T$ , %. Они связаны соотношением  $A = -\lg T$ , т.к.  $T = I_t / I_0 \cdot 100$ .

### **Устройство фотоэлектроколориметра.**



Фотоэлектроколориметр необходимо включить в сеть за 10–15 мин до выполнения измерений.

*Общий принцип работы.* Световой поток от источника 2, отражаемый рефлектором 1, проходит через диафрагму 3 и попадает на систему светофильтров (рис. 16). Теплозащитный светофильтр 4 поглощает инфракрасные (тепловые) лучи, нейтральный светофильтр 5 поглощает ультрафиолетовое излучение. Цветной светофильтр 6 преобразует полихроматический свет в монохроматический и выделяет узкий участок спектра с определенной длиной волны. Монохроматический свет попадает в кювету 7 с раствором, при этом часть света поглощается. Прошедший через раствор свет поступает на фотоэлемент 8, где энергия света преобразуется в электрическую. Аналитический сигнал измеряют микроамперметром 9.

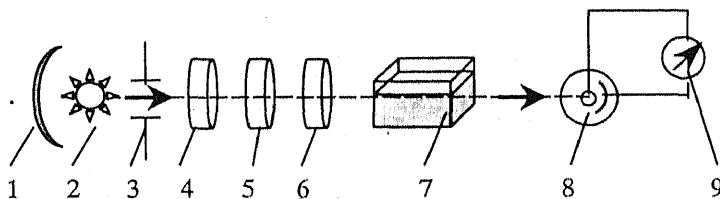


Рис. 16. Схема фотоэлектроколориметра КФК–2ПМ: 1 – рефлектор; 2 – источник света; 3 – диафрагма; 4, 5 и 6 – теплозащитный, нейтральный и цветной светофильтры; 7 – кювета с анализируемым раствором; 8 – фотоэлемент; 9 – микроамперметр

Отклонение стрелки микроамперметра пропорционально интенсивности прошедшего через анализируемый раствор света.



В ячейке кюветодержателей не должны проливаться растворы из кювет. После окончания работы кюветы следует вымыть, прибор выключить, ячейки кюветодержателей протереть насухо.

По нижней шкале прибора измеряют оптическую плотность ( $A = 0 - 2$ ), по верхней – светопропускание раствора ( $T = 0 - 100 \%$ ).

В табл. 18 приведена сравнительная характеристика спектральных приборов, работающих в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

Таблица 18

Сравнительная характеристика спектральных приборов

Характеристика	УФ-спектро- фотометр	Фотоэлектро- колориметр	ИК-спектро- фотометр
Область спектра, нм	200–400	400–760	760–2500
Аналитическая форма вещества	Бесцветные истинные растворы	Окрашенные истинные рас- творы	Бесцветные без- водные истинные растворы
Источник излучения	Ртутно-кварце- вая или водо- родная лампа	Вольфрамовая лампа  Лампа Нернста	
Система моно- хроматизации света	Призмы из кварца, дифрак- ционные решет- ки( $\Delta\lambda=0,5-2$ нм)	Светофильтр ( $\Delta\lambda = 50$ нм)	Призмы из NaCl, LiF, KI; дифрак- ционные решет- ки( $\Delta\lambda= 0,5-2$ нм)
Система регист- рации аналитиче- ского сигнала	Фотоэлементы с внешним фотоэффектом, фотоумножители		Фоторезистор, термопара, приемник Голея
Оптика (кюветы, линзы и т.д.)	Кварцевое стекло	Силикатное стекло	Монокристаллы NaCl, LiF, KI
Представители	СФ-26, СФ-46	КФК-2ПМ, ФЭК-56	ИКС-14, ИКС-24

## Лабораторная работа № 28

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ $\text{Cu}^{2+}$ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Определение основано на образовании комплексного соединения  $\text{Cu}^{2+}$  с аммиаком:



Раствор тетрааммиаката меди имеет интенсивную голубую окраску, молярный коэффициент светопоглощения  $1 \cdot 10^2$ .

**Ц е л ь р а б о т ы:** научиться работать на фотоэлектроколориметре и определить содержание  $\text{Cu}^{2+}$  в водном растворе методом градуировочного графика.

#### Приборы, посуда и реактивы

Фотоэлектроколориметр КФК-2 или ФЭК-56 с набором кювет.

Мерные колбы вместимостью  $50 \text{ см}^3$  – 5 шт.

Мерный цилиндр вместимостью  $10 \text{ см}^3$ .

Градуированная пипетка вместимостью  $10 \text{ см}^3$ .

Стандартный раствор  $\text{CuSO}_4$  с концентрацией  $1,000 \text{ мг/см}^3$ .

Раствор аммиака с массовой долей 5,0 %.

Фильтровальная бумага.

#### Порядок выполнения работы

**Изучение спектральной характеристики раствора.** В мерную колбу пипеткой отбирают  $5,00 \text{ см}^3$  исходного (стандартного) раствора  $\text{CuSO}_4$ , мерным цилиндром добавляют  $5 \text{ см}^3$  раствора аммиака, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Одну кювету заполняют анализируемым раствором, другую – дистиллированной водой. Кюветы необходимо предварительно ополоснуть исследуемым раствором и заполнять только до метки. С внешней стороны кюветы фильтровальной бумагой тщательно протирают грани, через которые проходит световой поток. Измеряют оптическую плотность окрашенного

раствора с различными светофильтрами. Результаты измерений записывают в таблицу.

Длина волны, нм	440	490	540	590	670	750
Оптическая плотность A						

Строят график зависимости оптической плотности от длины волны  $A = f(\lambda)$  и выбирают светофильтр. Оптимальной является длина волны, при которой свет максимально поглощается раствором. Делают вывод, какой светофильтр следует применять при работе с раствором аммиаката меди.

**Проверка выполнимости закона Бугера-Ламберта.** В мерную колбу пипеткой помещают  $5,00 \text{ см}^3$  раствора  $\text{CuSO}_4$ , мерным цилиндром добавляют  $5 \text{ см}^3$  раствора аммиака, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность окрашенного раствора при выбранном светофильтре поочередно в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1, 2, 3 и 5 см. Измерения проводят относительно дистиллированной воды, которую помещают в кюветы с такой же толщиной слоя. Результаты измерений заносят в таблицу.

Толщина слоя, см	1	2	3	5
Оптическая плотность A				

По полученным данным строят график зависимости оптической плотности от толщины поглощающего слоя  $A = f(l)$ . Выбирают оптимальную кювету, в которой оптическая плотность раствора максимальна, но не превышает 0,8.

**Построение градуировочного графика.** Готовят серию стандартных растворов, содержащих  $0,01\text{--}0,2 \text{ мг/см}^3 \text{ Cu}^{2+}$ . Для этого в 4 мерные колбы пипеткой отбирают  $2,50; 5,00; 7,50$  и  $10,00 \text{ см}^3$  стандартного раствора, содержащего  $1 \text{ мг/см}^3 \text{ Cu}^{2+}$ . В каждую колбу добавляют по  $5 \text{ см}^3$  раствора аммиака, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность растворов при выбранном светофильтре и оптимальной толщине поглощающего слоя. Результаты измерений записывают в таблицу.

Концентрация $\text{Cu}^{2+}$ в растворе, мг/см <sup>3</sup>				
Оптическая плотность A				

Концентрацию  $\text{Cu}^{2+}$  в стандартных растворах ( $c_{\text{ст}}$ ) рассчитывают по уравнению:

$$c_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}} = c_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}}.$$

Строят градуировочный график в координатах: оптическая плотность – концентрация. Прямолинейность графика свидетельствует о том, что светопоглощение раствора аммиаката меди подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера.

**Анализ контрольного раствора.** Контрольный раствор с неизвестным содержанием  $\text{Cu}^{2+}$  готовят к анализу, как описано выше (с. 178). Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют в тех же условиях. По градуировочному графику находят концентрацию раствора, соответствующую средней оптической плотности.

**Расчет.** Содержание  $\text{Cu}^{2+}$  (m, мг) в контрольном растворе вычисляют по формуле:

$$m = c_x \cdot V,$$

где  $c_x$  – концентрация раствора, найденная по градуировочному графику, мг/см<sup>3</sup>; V – вместимость колбы, см<sup>3</sup>.

Рассчитывают относительную погрешность определения с учетом истинного значения массы  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе.

## Лабораторная работа № 29

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАХМАЛА В КОНДИТЕРСКИХ ИЗДЕЛИЯХ, МУКЕ И ЗЕРНЕ

Определение основано на переведении крахмала в светопоглощающее соединение и фотометрировании окрашенного раствора. Находящаяся в крахмале амилоза образует с иодом адсорбционное комплексное соединение, окрашенное в интенсивно синий цвет. Оттенок окраски зависит от происхождения крахмала (картофельный, пшеничный, рисовый и т.д.).

**Ц е л ь р а б о т ы:** определить содержание крахмала в кондитерском изделии (пастила, зефир, лукум, молочная помадка), муке или зерне.

### Приборы, посуда и реактивы

Фотоэлектроколориметр КФК-2 или ФЭК-56 с набором кювет.

Аналитические весы 2-го класса точности.

Водяная баня.

Термометр ( $100^{\circ}\text{C}$ ).

Центрифуга с центрифужными пробирками.

Мерная колба вместимостью  $1\text{ дм}^3$ .

Мерные пипетки вместимостью  $10\text{ см}^3$  — 3 шт.

Коническая колба вместимостью  $500\text{ см}^3$ .

Химические стаканы вместимостью  $50\text{ см}^3$  — 6 шт.

Мерный цилиндр вместимостью  $500\text{ см}^3$ .

Фарфоровая ступка с пестиком.

Стандартный раствор крахмала с концентрацией  $0,250\text{ г/дм}^3$ .

Раствор иода в водном растворе иодида калия с концентрацией  $0,0400\text{ мг/см}^3$ .

Фильтровальная бумага.

Речной песок.

### Порядок выполнения работы

**Выбор светофильтра.** В химический стакан помещают  $4,00\text{ см}^3$  стандартного раствора крахмала, добавляют  $6,00\text{ см}^3$  дистиллированной воды и  $10,00\text{ см}^3$  раствора иода. Одновременно готовят раствор сравнения, состоящий из  $10,00\text{ см}^3$  дистиллированной воды и  $10,00\text{ см}^3$  раствора иода. Измеряют оптическую плотность окрашенного в синий цвет раствора при различных светофильтрах. Выбирают светофильтр, при котором светопоглощение максимально.

**Построение градуировочного графика.** В химических стаканах готовят серию стандартных растворов крахмала в соответствии с табл. 19.



Таблица 19

Стандартная шкала для определения крахмала

Состав стандартного раствора	Номер стандартного раствора					
	0	1	2	3	4	5
Раствор крахмала, см <sup>3</sup>	0	2	4	6	8	10
Дистиллированная вода, см <sup>3</sup>	10	8	6	4	2	0
Раствор иода, см <sup>3</sup>	10	10	10	10	10	10

Измеряют оптическую плотность растворов, окрашенных в синий цвет; раствор сравнения не содержит крахмал.

Оптимальную кювету выбирают так, чтобы оптическая плотность раствора с минимальной концентрацией крахмала превышала 0,1, а раствора с максимальной концентрацией крахмала – была менее 0,8. Результаты измерений записывают в таблицу.

Концентрация крахмала в растворе, г/дм <sup>3</sup>					
Оптическая плотность А					

По полученным данным строят градуировочный график в координатах: оптическая плотность А – концентрация крахмала в растворе, г/дм<sup>3</sup>.

**Анализ кондитерского изделия.** Для анализа кондитерского изделия (пастила, зефир, молочная помадка и т. д.) измельченную пробу (масса 3 – 5 г) взвешивают на аналитических весах с точностью  $\pm 0,0010$  г и растирают в фарфоровой ступке с 20 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. Пробу растворяют в дистиллированной воде и количественно переносят в мерную колбу.

Содержимое колбы нагревают на водяной бане до 90–95 °С, затем охлаждают под струей водопроводной воды до 20 °С, доводят раствор до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают, 25 см<sup>3</sup> полученного раствора центрифугируют. Мерной пипеткой 10,00 см<sup>3</sup> центрифугата помещают в химический стакан, добавляют 10,00 см<sup>3</sup> раствора иода и измеряют оптическую плотность окрашенного раствора относительно раствора сравнения. По градуировочному графику находят концентрацию крахмала в 10,00 см<sup>3</sup> исследуемого раствора.

**Расчет.** Массовую долю крахмала ( $\omega$ , %) в анализируемом продукте рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{c_x \cdot V \cdot 100}{m},$$

где  $c_x$  – концентрация крахмала, найденная по градуировочному графику, г/дм<sup>3</sup>;  $V$  – вместимость колбы, дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески анализируемого продукта, г.

**Анализ муки и зерна.** Пробу муки (масса 0,5–1 г) взвешивают на аналитических весах с точностью  $\pm 0,0010$  г и тщательно растирают в фарфоровой чашке с 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 10 г речного песка.

Пробу измельченного зерна ( $1 \pm 0,0010$ ) г взвешивают на аналитических весах, количественно переносят в коническую колбу, добавляют около 500 см<sup>3</sup> теплой дистиллированной воды и нагревают на водяной бане до 95 °С. Колбу охлаждают под струей водопроводной воды до комнатной температуры. Раствор количественно переносят в мерную колбу, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Приготовленный раствор центрифугируют в нескольких центрифужных пробирках в течение 5 мин. Мерной пипеткой 10,00 см<sup>3</sup> центрифугата помещают в химический стакан, добавляют 1,00 см<sup>3</sup> раствора иода и измеряют оптическую плотность окрашенного в синий цвет раствора относительно раствора сравнения в тех же условиях, что и при построении градуировочного графика. По графику находят концентрацию крахмала в растворе.

Массовую долю крахмала ( $\omega$ , %) в муке или зерне рассчитывают, как в кондитерских изделиях.

### Лабораторная работа № 30

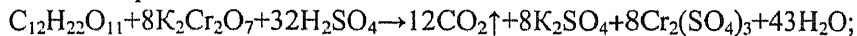
#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ САХАРОВ В КОНДИТЕРСКИХ ИЗДЕЛИЯХ

Фотометрическое определение сахаров в продуктах кондитерского производства основано на их взаимодействии с сильным окислителем – серноокислым раствором дихромата калия. Все

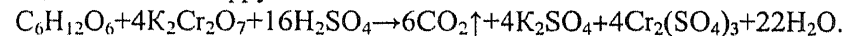
сахара, включая сахарозу, в кислой среде окисляются до диоксида углерода и воды.

Окисление протекает по следующим реакциям:

– для сахарозы



– для глюкозы и фруктозы



Дихромат-ион восстанавливается до  $\text{Cr}^{3+}$ , появляется синезеленая окраска. Количество  $\text{Cr}^{3+}$  эквивалентно количеству вступивших в реакцию сахаров.

Вместе с сахарами дихроматом калия в кислой среде окисляются другие органические соединения, содержащиеся в продуктах кондитерского производства (декстрины, крахмал, белковые вещества). Поэтому перед проведением основной реакции окисления сахаров водную вытяжку обрабатывают сульфатом цинка и гидроксидом натрия.

**Ц е л ь р а б о т ы:** определить суммарное содержание сахаров в кондитерском изделии (печенье, вафли, шоколад, пастила, зефир, лукун, молочная помадка).

### Приборы, посуда и реактивы

Фотоэлектроколориметр КФК-2 или ФЭК-56 с набором кювет.

Аналитические весы 2-го класса точности.

Термометр (100 °С).

Водяная баня.

Мерные колбы вместимостью 200 см<sup>3</sup> и 1 дм<sup>3</sup> – по 1 шт.

Мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> – 6 шт.

Мерные пипетки вместимостью 10 см<sup>3</sup> – 3 шт.

Коническая колба вместимостью 500 см<sup>3</sup>.

Химические стаканы вместимостью 50 и 1000 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Мерный цилиндр вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Воронка диаметром 9 см.

Фарфоровая чашка с пестиком.

Кристаллизатор.

Стандартный раствор сахарозы с концентрацией 4,000 мг/см<sup>3</sup>.

Сернокислый раствор дихромата калия с молярной концентрацией эквивалента  $1,0000 \text{ моль/дм}^3$ .

Раствор сульфата цинка с молярной концентрацией эквивалента  $1,0000 \text{ моль/дм}^3$ .

Раствор гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента  $1,0000 \text{ моль/дм}^3$ .

Фильтровальная бумага.

Сернокислый раствор дихромата калия готовят растворением навески  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (масса  $49 \pm 0,0010 \text{ г}$ ) в небольшом объеме теплой дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью  $1 \text{ дм}^3$ . Одновременно в химическом стакане смешивают  $300 \text{ см}^3$  дистиллированной воды с  $300 \text{ см}^3$  концентрированной серной кислоты.

☞ При смешивании концентрированной кислоты с водой следует проявлять особую осторожность, приливая кислоту небольшими порциями к воде. К раствору дихромата калия осторожно добавляют приготовленный раствор серной кислоты, раствор охлаждают до  $20^\circ\text{C}$  под струей водопроводной воды и доводят до метки дистиллированной водой.

#### Порядок выполнения работы

**Построение градуировочного графика.** Готовят серию стандартных растворов сахарозы. В 6 мерных колб мерным цилиндром отбирают по  $25 \text{ см}^3$  раствора сернокислого дихромата калия и добавляют пипеткой  $0; 2,00; 4,00; 6,00; 8,00$  и  $10,00 \text{ см}^3$  раствора сахарозы. Затем вводят  $10,00; 8,00; 6,00; 4,00; 2,00$  и  $0 \text{ см}^3$  дистиллированной воды до общего объема раствора  $35 \text{ см}^3$ . Колбы помещают на водяную баню с температурой кипения (10 мин), охлаждают в кристаллизаторе до  $20^\circ\text{C}$ , доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность окрашенных в зеленый цвет растворов, раствор сравнения не содержит сахарозу. Светофильтр выбирают так, чтобы его окраска дополняла окраску раствора (см. табл. 17), и светопоглощение при этом было максимальным. Оптимальная длина волны света  $\lambda = 670 \text{ нм}$  (красный светофильтр).

При выборе кюветы учитывают, что оптическая плотность

раствора с минимальной концентрацией крахмала должна быть меньше 0,1, а раствора с максимальной концентрацией крахмала – не превышать 0,8. Результаты измерений записывают в таблицу.

Концентрация сахарозы в растворе, мг/см <sup>3</sup>					
Оптическая плотность А					

По полученным результатам строят градуировочный график в координатах: оптическая плотность А – концентрация сахарозы в растворе, мг/см<sup>3</sup>.

**Пробоподготовка.** Для анализа кондитерского изделия (печенье, вафли, пастила, зефир, ирис и т.д.) измельченную пробу (масса 3 – 5 г) взвешивают в химическом стакане на аналитических весах с точностью  $\pm 0,0010$  г и растирают в фарфоровой чашке с 20 см<sup>3</sup> теплой дистиллированной воды. Пробу количественно переносят в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>, раствор должен занимать половину объема колбы.

Для получения водной вытяжки сахаров содержимое колбы нагревают на водяной бане до 60 °С (для продуктов, содержащих муку, например, для печенья, нагревают до 50 °С), выдерживают 15 мин, периодически перемешивая раствор.

Для осаждения мешающих анализу несугаров к раствору пипетками добавляют по 10,00 см<sup>3</sup> растворов сульфата цинка и гидроксида натрия, тщательно перемешивают после введения каждого раствора. Колбу охлаждают под струей водопроводной воды до 20 °С, доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и фильтруют через складчатый фильтр в сухую коническую колбу.



Первые порции фильтрата возвращают на фильтр, при фотометрических измерениях особенно важна прозрачность раствора.

**Анализ.** В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> мерным цилиндром отбирают 25 см<sup>3</sup> сернокислого раствора дихромата калия, пипеткой добавляют 10,00 см<sup>3</sup> фильтрата водной вытяжки. Колбу помещают на водяную баню при температуре кипения и нагревают 10 мин, затем охлаждают в кристаллизаторе до 20 °С,

доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность окрашенного раствора относительно раствора сравнения. По градуировочному графику находят концентрацию сахарозы в исследуемом растворе.

**Расчет.** Массовую долю общего сахара ( $\omega$ , %) в анализируемом продукте в пересчете на сахарозу рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{c_x \cdot V_1 \cdot 100}{V_2 \cdot m},$$

где  $c_x$  – концентрация сахарозы в водной вытяжке, найденная по градуировочному графику, мг/см<sup>3</sup>;  $V_1$  – вместимость колбы, см<sup>3</sup>;  $V_2$  – объем фильтрата водной вытяжки, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески анализируемого продукта, мг.

## Лабораторная работа № 31

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТНОСТИ ПИВА

Цветность пива определяют сравнением окрасок пива и стандартного раствора иода, выражают в см<sup>3</sup> раствора иода с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, добавляемых к 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить методику фотометрического определения цветности пива.

### Приборы, посуда и реактивы

Фотоэлектроколориметр КФК-2 или ФЭК-56 с набором кювет.

Микробюретка вместимостью 2 см<sup>3</sup>.

Мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> – 5 шт.

Мерная пипетка вместимостью 10 см<sup>3</sup>.

Химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Стандартный раствор иода с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

## Порядок выполнения работы

**Приготовление стандартных растворов.** Готовят серию стандартных растворов иода. В 5 мерных колб микробюреткой отбирают 1,00; 1,25; 1,50; 1,75 и 2,00 см<sup>3</sup> исходного раствора иода, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

**Выбор светофильтра.** Для одного из растворов (со средней концентрацией) строят график (спектральную характеристику). Одну кювету заполняют исследуемым раствором, другую – дистиллированной водой.



Следует помнить, что кюветы предварительно ополаскивают анализируемым раствором и заполняют их только до метки. С внешней стороны кюветы необходимо тщательно протереть фильтровальной бумагой грани, через которые будет проходить световой поток.

Измеряют оптическую плотность окрашенного раствора с различными светофильтрами в видимой области спектра. Результаты записывают в таблицу.

Длина волны, нм	400	440	490	540	590	670	750
Оптическая плотность A							

Строят график зависимости оптической плотности от длины волны (спектральная характеристика раствора или спектр поглощения). По спектру поглощения выбирают светофильтр. Оптимальной является длина волны, при которой свет максимально поглощается раствором.

**Выбор кюветы.** Готовят раствор иода средней концентрации. Для этого отбирают из каждой мерной колбы по 10,00 см<sup>3</sup> раствора и перемешивают полученный раствор в химическом стакане.

Измеряют оптическую плотность окрашенного раствора при выбранном светофильтре поочередно в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1, 2, 3 и 5 см. Измерения проводят относительно дистиллированной воды, которую помещают в кюветы с та-

кой же толщиной поглощающего слоя. Результаты заносят в таблицу.

Толщина слоя, см	1	2	3	5
Оптическая плотность А				

Выбирают оптимальную длину кюветы, для которой оптическая плотность раствора оптимальна и составляет 0,45.

**Построение градуировочного графика.** Измеряют оптическую плотность стандартных растворов при выбранном светофильтре и оптимальной толщине поглощающего слоя. Результаты измерений записывают в таблицу.

Объем раствора иода, см <sup>3</sup>	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00
Оптическая плотность А					

Строят градуировочный график в координатах: оптическая плотность – объем раствора иода, см<sup>3</sup>. Прямолинейность графика свидетельствует о том, что светопоглощение растворами иода подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера.

**Анализ пива.** В тех же условиях измеряют оптическую плотность освобожденного от диоксида углерода пива. По градуировочному графику находят цветность пива, выраженную в см<sup>3</sup> раствора иода с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup> в 100 см<sup>3</sup> раствора.

## Лабораторная работа № 32

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕЛКОВ В МОЛОКЕ

Определение основано на ксантопротеиновой реакции с образованием окрашенного в оранжевый цвет продукта.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить методику фотоколориметрического определения белков в молоке ксантопротеиновым методом.

#### Приборы, посуда и реактивы

Фотоэлектроколориметр с набором кювет.

Водяная баня.



Мерные пробирки вместимостью  $20\text{ см}^3$  – 3 шт.

Мерные пипетки вместимостью 1, 5 и  $10\text{ см}^3$  – по 1 шт.

Химический стакан вместимостью  $50\text{ см}^3$ .

Воронка диаметром 9 см.

Раствор гидроксида натрия с массовой долей 2,0 %.

Раствор концентрированной азотной кислоты с плотностью  $1,43\text{ г/см}^3$ .

Раствор гидроксида аммония с массовой долей 15,0 %.

Обеззоленная фильтровальная бумага "синяя лента".

### Порядок выполнения работы

**Анализ.** В мерную пробирку пипеткой отбирают  $1,00\text{ см}^3$  хорошо перемешанной пробы молока, добавляют  $9,00\text{ см}^3$  раствора NaOH, встряхивают и выдерживают 10 мин. В другую пробирку отбирают  $1,00\text{ см}^3$  полученной смеси, добавляют  $1,00\text{ см}^3$  концентрированной азотной кислоты и перемешивают. Пробирку помещают на водяную баню при температуре кипения (5 мин), затем охлаждают на воздухе. Раствор приобретает лимонно-желтую окраску. По стенке пробирки пипеткой аккуратно добавляют  $3,00\text{ см}^3$  раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $5,00\text{ см}^3$  дистиллированной воды. Одновременно выполняют параллельное определение.

Окрашенный в оранжевый цвет раствор тщательно перемешивают, фильтруют через обеззоленный фильтр и фотометрируют с синим светофильтром (область поглощения  $\lambda = 420 - 440\text{ нм}$ ) относительно дистиллированной воды. Оптимальную толщину поглощающего слоя выбирают так, чтобы оптическая плотность составляла  $\sim 0,45$ . По результатам двух параллельных измерений рассчитывают среднюю оптическую плотность.

**Расчет.** Массовую долю белка в молоке ( $\omega$ , %) находят по формуле:

$$\omega = A \cdot K,$$

где  $A$  – оптическая плотность раствора;  $K$  – коэффициент (7,4 %), получен при предварительных сравнительных определениях содержания белка методом Кьельдаля и по ксантопротеиновой реакции.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА В КОЛБАСНЫХ ИЗДЕЛИЯХ

Фенолы участвуют в образовании вкусовых и ароматических свойств копченых продуктов. При копчении происходит поглощение фенолов и накопление их в продуктах. Фенолы хорошо растворяются в жире. Накопление фенолов в копченых продуктах должно быть сведено до минимума, т.к. их высокое содержание опасно для здоровья человека.

Определение основано на получении нитрозосоединений при взаимодействии фенола с нитритом натрия. Нитрозосоединения образуют с избытком аммиака окрашенные в желтый цвет продукты реакции, которые определяют фотометрическим методом.

**Ц е л ь р а б о т ы:** определить содержание фенола в колбасе, окороке, карбонате, шейке, беконе и других копченостях.

### Приборы, посуда и реактивы

Фотоэлектроколориметр КФК-2 или ФЭК-56.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 3 см.

Технические весы 3-го класса точности.

Вибросмеситель.

Мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> – 5 шт.

Мерный цилиндр вместимостью 150 см<sup>3</sup>.

Градуйрованные пипетки вместимостью 1, 5 и 10 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Пробирки вместимостью 20 см<sup>3</sup> – 5 шт.

Коническая колба с пришлифованной пробкой вместимостью 250 см<sup>3</sup>.

Стеклянная палочка.

Стандартный раствор фенола с концентрацией 1,000 мг/см<sup>3</sup>.

Раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор серной кислоты с массовой долей 25,0 %.

Раствор сульфата цинка с массовой долей 0,45 %.

Раствор нитрита натрия с массовой долей 0,05 %.

Раствор аммиака с массовой долей 10,0 %.

Фильтровальная бумага "синяя лента".

## Порядок выполнения работы

**Построение градуировочного графика.** В мерные колбы пипеткой отбирают 2,50; 5,00; 7,50 и 10,00 см<sup>3</sup> стандартного раствора фенола и доводят до метки дистиллированной водой. В пробирки помещают по 5,00 см<sup>3</sup> приготовленных растворов фенола, добавляют по 1,00 см<sup>3</sup> раствора NaOH, 0,25 см<sup>3</sup> раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 2,50 см<sup>3</sup> раствора NaNO<sub>2</sub>. Содержимое пробирок перемешивают стеклянной палочкой, нагревают на водяной бане при температуре кипения, охлаждают на воздухе и добавляют в каждую пробирку по 5,00 см<sup>3</sup> раствора NH<sub>4</sub>OH. Окрашенные в желтый цвет растворы тщательно перемешивают и через 15 мин измеряют оптическую плотность при  $\lambda = 400$  нм. Раствор сравнения содержит все компоненты, кроме фенола. Измерения проводят 2–3 раза. Средние значения оптической плотности записывают в таблицу и строят градуировочный график в координатах  $A = f(c)$ .

**Расчет.** Концентрацию фенола в полученных стандартных растворах ( $c_{\text{ст}}$ , мг/см<sup>3</sup>) рассчитывают по уравнению:

$$c_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}} = c_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}}.$$

**Анализ копченой колбасы.** В коническую колбу помещают  $(15 \pm 0,01)$  г измельченной копченой колбасы. Добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, закрывают колбу пробкой и встряхивают на вибросмесителе 15 мин. Содержимое колбы фильтруют, фильтрат помещают в мерную колбу и доводят до метки дистиллированной водой. Для осаждения белков 10,00 см<sup>3</sup> полученного раствора переносят в пробирку, добавляют 4,00 см<sup>3</sup> раствора сульфата цинка, 1,00 см<sup>3</sup> раствора NaOH, выдерживают на водяной бане 5 мин и фильтруют. В пробирку помещают 5,00 см<sup>3</sup> фильтрата, добавляют 0,25 см<sup>3</sup> раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 2,50 см<sup>3</sup> раствора NaNO<sub>2</sub>. Содержимое пробирки перемешивают стеклянной палочкой, нагревают на водяной бане при температуре кипения, охлаждают на воздухе и добавляют 5 см<sup>3</sup> раствора NH<sub>4</sub>OH. Оптическую плотность окрашенного в желтый цвет раствора измеряют в условиях, принятых при построении градуировочного графика. Концентрацию фенола в пробе находят по градуировочному графику.

**Расчет.** Содержание фенола ( $\omega$ , мг %) рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{c_x \cdot V \cdot 100}{m},$$

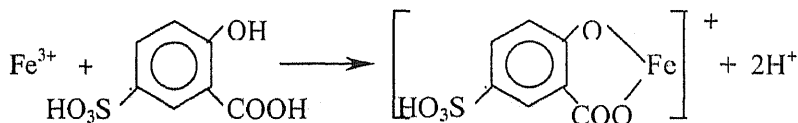
где  $c_x$  – концентрация фенола в водной вытяжке, найденная по градуировочному графику, мг/см<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески анализируемого продукта, г;  $V$  – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>.

### Лабораторная работа № 34

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ $\text{Fe}^{3+}$ В ПИТЬЕВОЙ ИЛИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ВОДЕ

В производстве алкогольных и безалкогольных напитков качество питьевой воды имеет первостепенное значение. Вода определяет вкус и стойкость напитков. Присутствие в воде  $\text{Fe}^{3+}$  ухудшает органолептические показатели напитков.

Определение  $\text{Fe}^{3+}$  основано на образовании в кислой среде интенсивно окрашенного в пурпурный цвет продукта взаимодействия  $\text{Fe}^{3+}$  с сульфосалициловой кислотой:



Комплексное соединение имеет полосу поглощения с  $\lambda_{\text{опт}} = 510 \text{ нм}$  и  $\epsilon = 1,8 \cdot 10^3$ .

**Ц е л ь р а б о т ы:** овладеть приемами определения  $\text{Fe}^{3+}$  в питьевой или технологической воде.

#### Приборы, посуда и реактивы

Фотоэлектроколориметр КФК-2 или ФЭК-56.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Аналитические весы 2-го класса точности.

Мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> – 6 шт.

Мерная колба вместимостью 1 дм<sup>3</sup>.

Градуированные пипетки вместимостью 1, 5 и 10 см<sup>3</sup> — по 1 шт.

Пипетка Мора вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Стандартный раствор железо-аммонийных квасцов (0,8636 г препарата  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, подкисляют раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH 2 и доводят до метки дистиллированной водой) с концентрацией  $\text{Fe}^{3+}$  0,1000 мг/см<sup>3</sup>.

Раствор сульфосалициловой кислоты с массовой долей 10,0 %.

Раствор серной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор аммиака с массовой долей 10,0 %.

### Порядок выполнения работы

**Построение градуировочного графика.** В мерные колбы помещают последовательно 0; 2,00; 4,00; 6,00; 8,00 и 10,00 см<sup>3</sup> стандартного раствора железо-аммонийных квасцов, добавляют по 3,00 см<sup>3</sup> раствора сульфосалициловой кислоты и 1,00 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность окрашенных в пурпурный цвет растворов при  $\lambda = 490\text{--}530$  нм. Раствор сравнения не содержит  $\text{Fe}^{3+}$ . Оптическую плотность записывают в таблицу и строят градуировочный график в координатах  $A = f(c)$ . Концентрацию  $\text{Fe}^{3+}$  в полученных стандартных растворах ( $c_{\text{ст}}$ , мг/см<sup>3</sup>) рассчитывают по уравнению:

$$c_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}} = c_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}}$$

**Анализ.** В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают 25,00 см<sup>3</sup> анализируемой воды, добавляют 3,00 см<sup>3</sup> сульфосалициловой кислоты и 1,00 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность окрашенного раствора в тех же условиях, что и стандартных растворов. По градуировочному графику находят содержание  $\text{Fe}^{3+}$  в пробе.

**Расчет.** Концентрацию  $\text{Fe}^{3+}$  ( $c$ , мг/дм<sup>3</sup>) в анализируемой воде рассчитывают по формуле:

$$c = \frac{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot 1000}{V_{\text{п}}},$$

где  $c(\text{Fe}^{3+})$  – концентрация  $\text{Fe}^{3+}$ , найденная по градуировочному графику, мг/см<sup>3</sup>;  $V_{\text{п}}$  – объем пробы анализируемой воды, см<sup>3</sup>.

## Лабораторная работа № 35

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТНОСТИ БЕЛОГО САХАРА

Цветность – важная характеристика качества белого сахара. Этот показатель регламентируется, он зависит от окрашенности сахара-песка, следовательно, от окрашенности продуктов, из которых его получают (соки, сиропы). Цветность выражают в градусах на 100 г сухих веществ сахара. Согласно государственному стандарту цветность белого сахарного песка, поступающего в торговлю, не должна превышать 0,8 условных единиц.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить навыки фотоколориметрического определения цветности белого сахара.

#### Приборы, посуда и реактивы

Фотоэлектроколориметр КФК-2 или ФЭК-56 с набором кювет.

Рефрактометр РПЛ или УРЛ.

Аналитические весы 2-го класса точности.

Ареометр.

Мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Химические стаканы вместимостью 50 и 250 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Стеклянная воронка диаметром 9 см.

Кристаллизатор.

Фильтровальная бумага.

#### Порядок выполнения работы

**Анализ.** Массу навески белого сахара ( $50 \pm 0,0010$ ) г количественно переносят в мерную колбу, растворяют в горячей дистиллированной воде, охлаждают в кристаллизаторе до 20 °С, до-

вводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют через складчатый бумажный фильтр в сухой химический стакан. Первые порции фильтрата удаляют. Раствор должен быть абсолютно прозрачным.

Измеряют оптическую плотность полученного раствора в монохроматическом свете при  $\lambda = 560$  нм относительно дистиллированной воды. Длину кюветы выбирают так, чтобы погрешность при измерении была минимальной ( $A = 0,45$ ).

На рефрактометре измеряют массовую долю сухих веществ ( $\omega$ , %) и ареометром – плотность анализируемого раствора.

**Расчет.** В соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера рассчитывают коэффициент светопоглощения:

$$k = \frac{A}{c \cdot l} = \frac{100 \cdot A}{\omega \cdot \rho \cdot l},$$

где  $A$  – оптическая плотность раствора;  $c$  – концентрация раствора, г/см<sup>3</sup>;  $l$  – толщина поглощающего слоя, см;  $\omega$  – массовая доля сухих веществ в анализируемом растворе, г/100 г сахара;  $\rho$  – плотность раствора сахара, г/см<sup>3</sup>.

Коэффициент светопоглощения пересчитывают на градусы цветности по формуле:

$$f = \frac{10 \cdot k}{0,16},$$

где 0,16 – оптическая плотность стекла, принятая за единицу измерения цветности.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

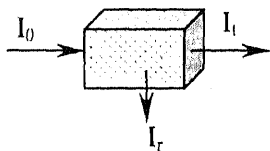
1. На чем основан фотометрический метод анализа?
2. Какие оптические явления происходят при прохождении света через окрашенные растворы?
3. Каким требованиям должны отвечать анализируемые растворы?
4. Как формулируется первый закон светопоглощения?
5. Как формулируется второй закон светопоглощения?
6. Какова формулировка и графическая интерпретация основного закона светопоглощения?

7. Что такое спектральная характеристика раствора?
8. Каков принцип выбора светофильтра?
9. В чем состоит принцип выбора кюветы?
10. Что характеризует молярный коэффициент светопоглощения, в чем его физический и графический смысл?
11. Какие параметры влияют на величину  $\epsilon$ ?
12. Каково назначение светофильтров и фотоэлементов в фотозлектроколориметре?
13. В чем состоят отличия анализа в УФ- и ИК-областях спектра?
14. Каковы условия построения градуировочного графика и выполнения количественных определений?
15. В чем особенность пробоподготовки и анализа пищевых продуктов?

## ТУРБИДИМЕТРИЯ

### ОСНОВЫ МЕТОДА

*Турбидиметрический метод* основан на поглощении и рассеивании монохроматического света взвешенными частицами анализируемого вещества. Метод применяется для анализа суспензий, эмульсий при определении в растворах, природных и технологических водах веществ (хлориды, сульфаты, фосфаты), способных образовывать труднорастворимые соединения. Определения основаны на реакциях осаждения.



При прохождении светового потока через дисперсную гетерогенную систему (взвесь малорастворимого соединения) происходит ослабление светового потока  $I_0$  в результате поглощения и рассеивания света твердыми частицами.

Определяемый компонент переводят в малорастворимое соединение, которое должно находиться во взвешенном состоянии, и измеряют интенсивность потока света, прошедшего через дис-



персую систему  $I_t$  (турбидиметрия) или интенсивность рассеянного света  $I_r$  (нефелометрия).

Поглощение света твердыми частицами подчиняется основному закону светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = k \cdot l \cdot c,$$

где  $k$  – молярный коэффициент мутности раствора,  $\text{см}^{-1}$ ;  $l$  – толщина светопоглощающего слоя,  $\text{см}$ ;  $c$  – концентрация раствора,  $\text{моль/дм}^3$ .

Молярный коэффициент мутности обратно пропорционален толщине слоя, которая изменяет интенсивность падающего светового потока в  $10^{-1}$  раз.

Основной закон светопоглощения соблюдается при строго постоянных условиях приготовления суспензии.

*Условия приготовления суспензий и взвесей:*

- ◆ осадок должен быть практически нерастворим, константа растворимости должна быть как можно меньше;
- ◆ осадок должен находиться в виде взвеси;
- ◆ определенное значение pH для образования малорастворимого соединения (для этого применяют растворы электролитов или буферные растворы);
- ◆ формирование дисперсной системы происходит во времени, поэтому для полного образования осадка необходимо выдерживать определенное время;
- ◆ должны соблюдаться строго определенные порядок смешивания растворов и соотношение между их концентрациями;
- ◆ для поддержания стабильного взвешенного состояния твердых частиц применяют защитные коллоиды (желатин, крахмал, агар-агар); частицы при этом не осаждаются, не коагулируют, а находятся во взвешенном состоянии.

В этих условиях формируются частицы осадка одинаковой формы и объема, число частиц зависит только от концентрации вещества в растворе.

При анализе растворов с бесцветными рассеивающими частицами и неокрашенным растворителем максимальная чувствительность определения достигается при использовании излучения

голубой или ближней ультрафиолетовой области спектра. Для окрашенных систем оптимальную длину волны подбирают экспериментально.

*Количественный анализ* выполняют методом градуировочного графика. График строят для серии стандартных растворов при одинаковых условиях (постоянные длина волны поглощающего света, толщина поглощающего слоя, температура раствора). Вид градуировочного графика аналогичен зависимости оптической плотности  $A$  от концентрации вещества в методе фотоэлектроколориметрии, поэтому для измерения  $A$  при турбидиметрических определениях применяют фотоэлектроколориметры, где аналитический сигнал фиксируется фотоэлементом. Устройство прибора и принцип его работы описаны ранее в методе фотоэлектроколориметрии (с. 175).

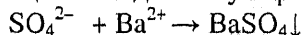
Высокая чувствительность метода турбидиметрии позволяет определять микроколичества хлоридов, сульфатов, фосфатов, для которых отсутствуют фотометрические реакции.

К ограничениям метода относится невысокая точность (5 – 10 %), которая связана с трудностями приготовления суспензий, стабильных во времени и содержащих частицы одинаковых размеров, причем размеры молекул осадка должны быть меньше длины волны.

### Лабораторная работа № 36

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ИЛИ МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЕ

Определение основано на переведении сульфатов в малорастворимое соединение и фотометрировании полученной взвеси. В основе находится реакция осаждения сульфата бария:



Для обеспечения избирательности определения сульфатов относительно карбонатов, фосфатов и оксалатов реакцию проводят в кислой среде.

**Ц е л ь р а б о т ы:** изучить турбидиметрический метод анализа на примере определения  $\text{SO}_4^{2-}$  в растворе или в минеральной воде.

### Приборы, посуда и реактивы

Фотоэлектроколориметр КФК-2 или ФЭК-56 и набор кювет.  
Мерные колбы вместимостью  $50 \text{ см}^3$  – 6 шт.  
Мерные цилиндры вместимостью  $10 \text{ см}^3$  – 2 шт.  
Градированные пипетки вместимостью  $10 \text{ см}^3$  – 2 шт.  
Стандартный раствор сульфата натрия с концентрацией  $0,200 \text{ мг/см}^3$ .  
Раствор хлорида бария с массовой долей 10,0 %.  
Раствор желатина с массовой долей 5,0 %.  
Раствор электролита, приготовленный растворением 240 г  $\text{NaCl}$  и  $20,5 \text{ см}^3 \text{ HCl}$  с плотностью  $\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$  в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью  $1 \text{ дм}^3$ .

### Порядок выполнения работы

**Приготовление стандартных растворов.** Исходный раствор сульфата натрия разбавляют в 10 раз, получают стандартный раствор с концентрацией  $0,0200 \text{ мг/см}^3$ . В мерные колбы помещают 1,00; 2,00; 4,00; 6,00 и 8,00  $\text{см}^3$  стандартного раствора сульфата натрия, мерным цилиндром добавляют по  $10 \text{ см}^3$  раствора электролита и дистиллированной воды до объема  $20 \text{ см}^3$ . Затем в каждую колбу для стабилизации осадка вводят по  $3 \text{ см}^3$  раствора желатина. Поочередно в каждую колбу, начиная с раствора сульфата натрия минимальной концентрации, добавляют по  $7,00 \text{ см}^3$  раствора хлорида бария, перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой и снова перемешивают. Выдерживают раствор 5 мин для полного образования суспензии и фотометрируют полученную взвесь.



Необходимо соблюдать указанную последовательность введения растворов и скорость их смешивания. Каждый раствор

не должен переставать более 5 мин, иначе может измениться структура осадка.

**Построение градуировочного графика.** Последовательно измеряют оптическую плотность полученных растворов относительно дистиллированной воды. Измерение проводят при синем светофильтре ( $\lambda = 440$  нм) и толщине поглощающего слоя 0,5–1 см. При выборе оптимальной толщины слоя пользуются критерием:  $0,1 \leq A \leq 0,8$ . Результаты измерений заносят в таблицу.

Концентрация $\text{Na}_2\text{SO}_4$ в растворе, мг/см <sup>3</sup>					
Оптическая плотность A					

По полученным данным строят градуировочный график  $A = f(c)$ .

**Определение сульфатов в растворе.** К пробе контрольного раствора добавляют растворы электролита, желатина и осадителя в такой же последовательности и количествах, как и при приготовлении стандартных растворов, доводят до метки дистиллированной водой и фотометрируют через 5 мин в тех же условиях.

**Расчет.** По градуировочному графику находят концентрацию  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $c_x$ , мг/см<sup>3</sup>) в растворе. Массу  $\text{SO}_4^{2-}$  рассчитывают по формуле:

$$m = c_x \cdot V,$$

где  $V$  – вместимость колбы, см<sup>3</sup>.

Вычисляют относительную погрешность определения.

**Определение сульфатов в минеральной воде.** Пробу анализируемой воды (объем 0,10 – 0,50 см<sup>3</sup>) помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 см<sup>3</sup>. Объем воды выбирают таким, чтобы разбавление пробы соответствовало интервалу концентраций стандартных растворов, ( $4 \cdot 10^{-4} - 3,2 \cdot 10^{-3}$  мг/см<sup>3</sup>). К пробе воды добавляют растворы электролита, желатина и осадителя в такой же последовательности и количествах, как и при приготовлении стандартных растворов, доводят до метки дистиллированной водой и фотометрируют через 5 мин в тех же условиях.

**Расчет.** По градуировочному графику находят концентрацию  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $c_x$ ) в анализируемой воде. Содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $c$ ,  $\text{мг/см}^3$ ) в минеральной воде рассчитывают по формуле:

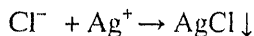
$$c = \frac{c_x \cdot V_k}{V_n},$$

где  $V_n$  — объем минеральной воды, взятой для анализа,  $\text{см}^3$ ;  $V_k$  — вместимость мерной колбы,  $\text{см}^3$ .

## Лабораторная работа № 37

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ В МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЕ

Определение основано на переведении вещества в малорастворимое соединение и фотометрировании полученной взвеси. В основе определения находится осаждение хлоридов в виде хлорида серебра:



Для обеспечения избирательности определения хлоридов относительно карбонатов, фосфатов, оксалатов и сульфатов реакцию проводят в присутствии азотной кислоты.

**Ц е л ь р а б о т ы:** изучить турбидиметрический метод анализа на примере определения хлоридов в минеральной воде.

### Приборы, посуда и реактивы

Фотоэлектроколориметр КФК-2 или ФЭК-56 и набор кювет.

Мерные колбы вместимостью  $50 \text{ см}^3$  — 6 шт.

Мерная колба вместимостью  $100 \text{ см}^3$ .

Мерные цилиндры вместимостью  $10 \text{ см}^3$  — 2 шт.

Градуированные пипетки вместимостью 1 и  $10 \text{ см}^3$  — по 1 шт.

Стандартный раствор хлорида калия с концентрацией  $0,100 \text{ мг/см}^3$ .

Раствор нитрата серебра с концентрацией  $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ .

Раствор азотной кислоты с массовой долей 25,0 %.

Раствор желатина с массовой долей 0,5 %.

## Порядок выполнения работы

**Приготовление стандартных растворов.** Исходный раствор хлорида калия с помощью мерной пипетки разбавляют в 10 раз в мерной колбе вместимостью 100,0 см<sup>3</sup>, получают стандартный раствор с концентрацией 0,0100 мг/см<sup>3</sup>. В мерные колбы помещают 2,00; 4,00; 6,00; 8,00 и 10,00 см<sup>3</sup> стандартного раствора хлорида калия, мерным цилиндром добавляют по 2 см<sup>3</sup> раствора HNO<sub>3</sub> и дистиллированную воду до объема 20 см<sup>3</sup>. Затем в каждую колбу для стабилизации осадка вводят по 2 см<sup>3</sup> раствора желатина. Поочередно в каждую колбу, начиная с раствора хлорида калия минимальной концентрации, мерной пипеткой добавляют по 1,00 см<sup>3</sup> раствора нитрата серебра, перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой и снова перемешивают. Выдерживают раствор в затемненном месте 10 мин для полного образования суспензии и фотометрируют полученную взвесь. Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу помещают 2 см<sup>3</sup> раствора HNO<sub>3</sub>, мерной пипеткой добавляют 1,00 см<sup>3</sup> раствора нитрата серебра, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

☞ Необходимо соблюдать указанную последовательность и скорость смешивания растворов. Каждый раствор не должен застаиваться более 10 мин, иначе изменяется структура осадка.

**Построение градуировочного графика.** Последовательно измеряют оптическую плотность полученных растворов относительно раствора сравнения при синем светофильтре ( $\lambda = 440$  нм). Оптимальную толщину поглощающего слоя выбирают так, чтобы оптическая плотность раствора с наибольшей концентрацией хлорида калия не превышала 0,8. Результаты записывают в таблицу.

Концентрация KCl в растворе, мг/см <sup>3</sup>					
Оптическая плотность A					

По полученным данным строят градуировочный график  $A=f(c)$ .

**Определение хлоридов.** Пробу минеральной воды (объем 0,10 – 0,50 см<sup>3</sup>) помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 см<sup>3</sup>. Объем воды выбирают таким, чтобы предполагаемая концентрация хлоридов соответствовала интервалу концентраций на градуировочном графике. К пробе воды добавляют растворы азотной кислоты, желатина и осадителя в такой же последовательности и количествах, как при приготовлении стандартных растворов, доводят до метки дистиллированной водой и фотометрируют через 10 мин в тех же условиях. По градуировочному графику, находят концентрацию Cl<sup>-</sup> (с<sub>х</sub>) в анализируемой воде.

**Расчет.** Концентрацию хлоридов в минеральной воде (с, мг/см<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$c = \frac{c_x \cdot V_k}{V_n},$$

где V<sub>н</sub> – объем минеральной воды, взятой для анализа, см<sup>3</sup>; V<sub>к</sub> – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>.

### Лабораторная работа № 38

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ В МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ

Определение хлорида натрия в молочных продуктах (творог, творожные изделия, сыр и др.) основано на получении трудно-растворимого соединения (хлорида серебра) и фотометрировании суспензии. Для избирательности фотометрическую реакцию проводят в кислой среде в присутствии азотной кислоты.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить навыки анализа молочных продуктов с применением турбидиметрического метода.

#### Приборы, посуда и реактивы

Фотоэлектроколориметр КФК-2 или ФЭК-56 и набор кювет.

Технические весы 3-го класса точности.

Мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> – 6 шт.

Мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Мерные цилиндры вместимостью 10 и 50 см<sup>3</sup> – по 1 шт.  
 Градуированные пипетки вместимостью 1 и 10 см<sup>3</sup> – по 1 шт.  
 Химические стаканы вместимостью 50 и 250 см<sup>3</sup> – по 1 шт.  
 Воронка диаметром 9 см.  
 Кристаллизатор.  
 Стеклянная палочка с резиновым наконечником.  
 Стандартный раствор хлорида натрия с концентрацией 0,100 мг/см<sup>3</sup>.  
 Раствор нитрата серебра с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.  
 Раствор азотной кислоты с массовой долей 25,0 %.  
 Раствор желатина с массовой долей 0,5 %.  
 Фильтровальная бумага.

### Порядок выполнения работы

*Приготовление стандартных растворов и построение градуировочного графика* выполняют, как описано в лабораторной работе № 37.

Результаты измерений заносят в таблицу.

Концентрация NaCl в растворе, мг/см <sup>3</sup>					
Оптическая плотность A					

По полученным данным строят градуировочный график  $A = f(c)$ .

**Анализ.** Массу навески творога или творожного изделия ( $5 \pm 0,01$ ) г помещают в химический стакан, постепенно приливают 50 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды (90 °С) и тщательно растирают стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Полученную массу количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, охлаждают в кристаллизаторе до 20 °С, объем суспензии доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и фильтруют через складчатый бумажный фильтр. Фильтрат должен быть прозрачным, иначе фильтрование повторяют.

Пипеткой помещают 1,00 см<sup>3</sup> фильтрата в мерную колбу вместимостью 100,0 см<sup>3</sup>, мерным цилиндром добавляют 4 см<sup>3</sup>



раствора  $\text{HNO}_3$  и дистиллированную воду до объема  $50 \text{ см}^3$ . Для стабилизации осадка добавляют  $4 \text{ см}^3$  раствора желатина, вводят  $2,00 \text{ см}^3$  раствора нитрата серебра, перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой и снова перемешивают. Раствор выдерживают в затемненном месте 10 мин для полного образования суспензии и фотометрируют полученную взвесь относительно раствора сравнения.

**Расчет.** По градуировочному графику находят концентрацию хлорида натрия в растворе ( $c_x$ ,  $\text{мг/см}^3$ ). Массу хлорида натрия в анализируемом продукте ( $m$ , г) рассчитывают по формуле:

$$m = \frac{c_x \cdot V_k \cdot V_k^*}{V_{\Pi} \cdot 1000},$$

где  $V_k$  – объем колбы с навеской продукта,  $\text{см}^3$ ;  $V_k^*$  – объем колбы с фильтратом,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\Pi}$  – объем пробы фильтрата, взятого для анализа,  $\text{см}^3$ .

Массовую долю хлорида натрия в продукте ( $\omega$ , %) вычисляют по формуле:

$$\omega = \frac{m \cdot 100}{m_{\Pi}},$$

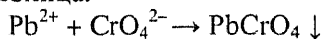
где  $m_{\Pi}$  – масса навески молочного продукта, г.

## Лабораторная работа № 39

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ $\text{Pb}^{2+}$ В МЯСЕ И МЯСОПРОДУКТАХ

В результате газовых выбросов автомобильного транспорта и предприятий металлургической промышленности тяжелые металлы загрязняют атмосферу, воду, почву, откуда поступают в организм животного и человека. Наиболее часто в пищевых продуктах содержится свинец, обладающий сильновыраженными токсикологическими и кумулятивными свойствами. Он содержится в тканях убойных животных и представляет опасность для здоровья человека. Предельно допустимая концентрация свинца в мясе и колбасных изделиях  $0,5 \text{ мг/кг}$ .

Определение основано на получении сульфата свинца, растворения его в ацетате аммония и последующем взаимодействии с хроматом калия, сопровождающимся образованием малорастворимого хромата свинца:



**Ц е л ь р а б о т ы:** определить содержание  $\text{Pb}^{2+}$  в продуктах мясного производства (мясо, колбаса, буженина, фарш).

### Приборы, посуда и реактивы

Фотоэлектроколориметр КФК-2 или ФЭК-56 и набор кювет.

Технические весы 3-го класса точности.

Муфельная печь.

Центрифуга с центрифужными пробирками.

Мерная колба вместимостью 1 дм<sup>3</sup>.

Градуированные пипетки вместимостью 5 и 10 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Химические стаканы вместимостью 50 см<sup>3</sup> – 6 шт.

Мерные цилиндры вместимостью 10 и 20 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Фарфоровый тигель диаметром 3 см.

Раствор ацетата аммония с массовой долей 3,0 %.

Раствор серной кислоты (1:1,  $\rho = 1,62 \text{ г/см}^3$ ).

Раствор хромата калия с массовой долей 1,0 %.

Стандартный раствор нитрата свинца с концентрацией  $\text{Pb}^{2+}$  1,000 мг/см<sup>3</sup>.

### Порядок выполнения работы

**Построение градуировочного графика.** Пипеткой помещают 10,00 см<sup>3</sup> стандартного раствора нитрата свинца в мерную колбу и доводят до метки раствором ацетата аммония. Получают стандартный раствор с концентрацией  $\text{Pb}^{2+}$  0,0100 мг/см<sup>3</sup>, из него готовят серию стандартных растворов (табл. 20).

Измеряют оптическую плотность растворов относительно раствора сравнения, не содержащего  $\text{Pb}^{2+}$ , при  $\lambda = 490 \text{ нм}$  в кюветах с толщиной поглощающего слоя 3 см. Строят градуировочный график в координатах: оптическая плотность – масса  $\text{Pb}^{2+}$ , мг.

## Стандартная шкала для определения свинца

Состав стандартного раствора	Номер стандартного раствора					
	0	1	2	3	4	5
Стандартный раствор, см <sup>3</sup>	0	1	2	3	4	5
Раствор ацетата аммония, см <sup>3</sup>	10	9	8	7	6	5
Раствор хромата калия, см <sup>3</sup>	1	1	1	1	1	1
Масса свинца $m \cdot 10^{-3}$ , мг	0	2	3	4	6	10

**Анализ.** Взвешивают массу навески мяса, колбасы или фарша ( $5 \pm 0,01$ ) г, переносят в тигель, добавляют 2 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты и помещают в муфельную печь ( $500\text{--}550$  °С). Навеску озоляют до образования белой золы, тигель специальными щипцами достают из печи и охлаждают на воздухе. Остывшую золу обрабатывают 12 см<sup>3</sup> раствора ацетата аммония. Содержимое тигля переносят в центрифужную пробирку и центрифугируют. Пипеткой отбирают 10,00 см<sup>3</sup> раствора в пробирку, добавляют 1,00 см<sup>3</sup> раствора  $K_2CrO_4$  и перемешивают. Измеряют оптическую плотность коллоидного раствора. По градуировочному графику находят массу свинца в пробе ( $m_x$ , мг).

**Расчет.** Массовую долю  $Pb^{2+}$  ( $\omega$ , %) в мясе, колбасе, фарше рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{m_x \cdot 100}{m},$$

где  $m_x$  – масса  $Pb^{2+}$ , найденная по градуировочному графику, мг;  
 $m$  – масса навески продукта, мг.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Какое физическое явление находится в основе метода турбидиметрии?
2. На каких реакциях основано определение  $Ag^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ?
3. Каковы условия приготовления суспензий?
4. В чем назначение растворов электролитов и защитных коллоидов при приготовлении суспензий?

5. Какие условия необходимо выполнять при построении градуировочного графика?

6. Что общего и в чем отличия методов турбидиметрии и фотоэлектроколориметрии, турбидиметрии и нефелометрии?

7. Каким законом описывается зависимость оптической плотности от концентрации раствора?

8. Какова чувствительность и точность турбидиметрического метода анализа?

9. Каково устройство прибора, применяемого в турбидиметрии?

## РЕФРАКТОМЕТРИЯ

### ОСНОВЫ МЕТОДА

*Рефрактометрический метод* основан на преломлении света при прохождении луча через границу раздела прозрачных однородных сред. При падении луча света на границу раздела двух сред происходит частичное отражение света от поверхности раздела и частичное распространение света в другой среде. Направление луча во второй среде изменяется в соответствии с законом преломления Снеллиуса:

$$n = \sin \alpha / \sin \beta ,$$

где  $n$  — показатель преломления;  $\alpha$  и  $\beta$  — углы падения и преломления луча соответственно.

Физический смысл  $n$  состоит в том, что он показывает, во сколько раз скорость света в вакууме больше скорости света в данной среде. Показатель преломления является индивидуальной константой для данного вещества, зависит от природы вещества, температуры и длины волны света. С повышением температуры показатель преломления уменьшается. Поэтому в рефрактометре предусмотрено термостатирование призм и анализируемой жидкости. С увеличением длины волны света  $n$  уменьшается. Зависимость показателя преломления от длины волны называется дисперсией света. При измерениях это явление имеет негативное значение, поэтому его необходимо устранять. Показатель пре-

ломления измеряют в монохроматическом свете при постоянной температуре. Условия приводятся в виде индексов, например,  $n_D^{20}$  означает, что измерение проводят при длине волны 589 нм (желтый цвет D – линии натрия) и 20 °С.

Показатель преломления измеряют специальной призмой. Угол падения  $\alpha'$ , при котором не происходит преломления луча, называется предельным или критическим углом. Когда предельный угол падения  $\alpha' \geq 40^\circ$ , наблюдается явление полного внутреннего отражения. На этом физическом явлении основана работа рефрактометра.

Каждое вещество в смеси с другими компонентами сохраняет свою преломляющую способность, поэтому показатель преломления – величина аддитивная.

Преломляющие свойства вещества, обусловленные его строением, характеризуются молярной рефракцией R и описываются уравнением Лорентца-Лоренца:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho},$$

где M – молярная масса вещества, г/моль;  $\rho$  – плотность вещества,  $10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Молярная рефракция не зависит от температуры и агрегатного состояния вещества. Она характеризуется свойством аддитивности, которое применяется для установления состава и строения органических веществ.

Качественный рефрактометрический анализ основан на расчете атомной и молярной рефракций вещества. Молярную рефракцию рассчитывают как сумму атомных рефракций и инкрементов кратных связей. С другой стороны, молярную рефракцию вычисляют по уравнению Лорентца-Лоренца с учетом экспериментальных данных (измеряют показатель преломления вещества и его плотность при 20 °С). При правильной идентификации вещества молярные рефракции практически совпадают.

Количественные определения проводят методом градуировочного графика.

**Устройство рефрактометра.** Основная часть прибора – *призменный блок* (рис. 17).

Луч полихроматического света от источника 1 падает на осветительную призму 2. Проходя через нее, луч попадает в анализируемый раствор, помещенный между призмами. На границе между раствором и гранью нижней (измерительной) призмы 3 свет преломляется. Преломленный луч света направляется в зрительную трубку 4, где находится система линз и компенсатор дисперсии – призма Амичи 5. Призма Амичи склеена из трех призм разных сортов стекла и предназначена для устранения дисперсии света. На линзу окуляра 7 нанесено перекрестье (или визирная линия в виде трех штрихов), соответствующее оси зрительной трубки. Поворотом зрительной трубки вокруг оси призмы совмещают оптическую ось с предельным лучом (полное внутреннее отражение). Поле зрения при этом разделяется на светлую (освещенную) и темную (неосвещенную) части. С подвижным блоком связана шкала 6. Совмещают перекрестье с границей светотени и по шкале измеряют показатель преломления.

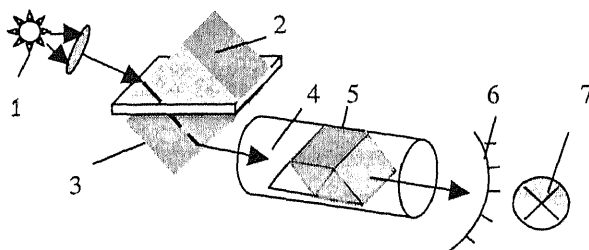


Рис. 17. Принципиальная схема рефрактометра: 1 – источник света; 2 – осветительная призма; 3 – измерительная призма; 4 – зрительная трубка; 5 – призма Амичи; 6 – шкала; 7 – окуляр

Прибор снабжен двумя шкалами: шкалой показателя преломления в пределах 1,300 – 1,540 с ценой деления  $2 \cdot 10^{-4}$  и шкалой массовых долей сухих веществ (по сахарозе) в пределах 0 – 95 %.

**Правила работы на рефрактометре.** Перед началом измерений проверяют правильность показаний прибора по дистиллированной воде. Для этого на измерительную призму капельной пипеткой помещают несколько капель дистиллированной воды. Опускают осветительную призму и плотно прижимают ее к измерительной. Перемещая осветительную лампу, направляют луч света на систему призм. Изменяют положение зрительной трубки и одновременно наблюдают в окуляре границу раздела светлой и темной частей поля зрения. Если граница нечеткая и наблюдается спектр, необходимо компенсатором устранить дисперсию света. Резкость устанавливают, вращая окуляр на зрительной трубке. Окуляр передвигают до совмещения перекрестья линий (или визирной линии) с границей раздела и по левой шкале измеряют показатель преломления воды ( $n_D^{20} = 1,3330$ ). На правой шкале (массовая доля сухих веществ, %) при этом должна быть отметка «ноль» (рис. 18).

Измерения выполняют при температуре 20 °С. Для термостатирования призм на каждой из них находятся штуцера, которыми призмы подключаются к термостату. Воду с заданной температурой пропускают в течение 10 мин, после этого производят измерения.

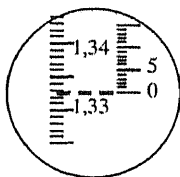


Рис. 18. Поле зрения рефрактометра: настройка прибора по дистиллированной воде

После каждого измерения призмы необходимо тщательно протереть мягкой тканью или фильтровальной бумагой. На чистую измерительную призму помещают несколько капель анализируемого раствора, проводят настройку прибора и измерения.



Нельзя прикасаться кончиком пипетки или стеклянной палочкой к поверхностям призм, это может их повредить.

## Лабораторная работа № 40

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Определение основано на зависимости показателя преломления от концентрации хлорида натрия в водном растворе при прочих равных условиях.

**Ц е л ь р а б о т ы:** изучить правила работы на рефрактометре и освоить методику определения NaCl в растворе методом градуировочного графика.

#### Приборы, посуда и реактивы

Рефрактометр типа УРЛ или РПЛ-1.

Ареометр.

Мерный цилиндр вместимостью 250 см<sup>3</sup>.

Мерные цилиндры вместимостью 10 см<sup>3</sup> – 6 шт.

Градуированная пипетка вместимостью 2 см<sup>3</sup>.

Капельная пипетка.

Раствор хлорида натрия с массовой долей 20,0 %.

Фильтровальная бумага.

#### Порядок выполнения работы

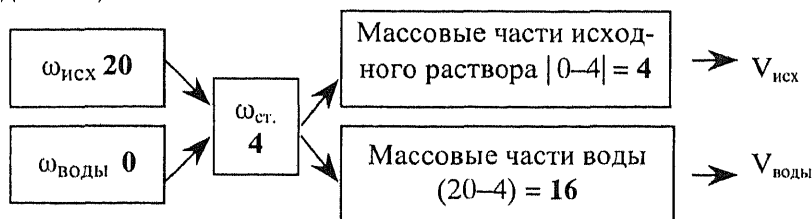
Концентрацию хлорида натрия в анализируемом растворе находят методом градуировочного графика. График строят по серии стандартных растворов.

**Расчет.** При приготовлении стандартных растворов необходимо учитывать плотность исходного раствора хлорида натрия. Для измерения плотности раствор помещают в мерный цилиндр вместимостью 250 см<sup>3</sup>, осторожно опускают в него ареометр и записывают плотность раствора.

Рассчитывают объем исходного раствора хлорида натрия с массовой долей 20,0 %, необходимый для приготовления растворов объемом 2 см<sup>3</sup> с массовой долей 4,0; 8,0; 12,0 и 16,0 %. Необходимые объемы исходного раствора вычисляют по «правилу



креста». Например, для приготовления раствора с массовой долей 4,0 %:



Таким образом, для приготовления раствора с массовой долей 4,0 % необходимо взять 4 массовые части исходного раствора хлорида натрия с массовой долей 20,0 % и 16 массовых частей воды. Находят объемы растворов, зная плотность исходного раствора хлорида натрия (например,  $\rho = 1,13 \text{ г/см}^3$ ) и воды ( $\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$ ):  $V_{\text{исх}} = 4 / 1,13$ ;  $V_{\text{воды}} = 16 / 1$ .

Для приготовления  $(4 / 1,13 + 16 / 1) \text{ см}^3$  раствора с массовой долей 4,0 % следует взять  $4 / 1,13 \text{ см}^3$  исходного раствора. Рассчитывают объем исходного раствора, необходимый для приготовления 2  $\text{см}^3$  стандартного раствора, составляя пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} (4 / 1,13 + 16 / 1) & - & 4 / 1,13 \\ 2 & - & X \end{array}$$

Аналогичный расчет проводят для растворов других концентраций.

**Приготовление стандартных растворов.** Пипеткой отбирают рассчитанные объемы исходного раствора, переносят в мерные цилиндры вместимостью 10  $\text{см}^3$ , доводят дистиллированной водой до 2  $\text{см}^3$  и тщательно перемешивают. Полученные стандартные растворы капельной пипеткой последовательно помещают на измерительную призму рефрактометра. Трижды измеряют показатель преломления каждого стандартного раствора. Результаты записывают в таблицу.

Номер опыта	Массовая доля хлорида натрия в растворе, %				
	4,0	8,0	12,0	16,0	X
1					
2					
3					
Среднее значение					

**Построение градуировочного графика.** По средним значениям показателя преломления строят градуировочный график в координатах  $n = f(\omega)$ . При правильно выполненных расчетах, приготовлении растворов и измерениях график прямолинеен.

Аналогично готовят и анализируют контрольный раствор. По градуировочному графику находят концентрацию хлорида натрия в растворе. Рассчитывают погрешность определения по истинному значению концентрации.

## Лабораторная работа № 41

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛАКТОЗЫ В МОЛОКЕ

Определение основано на измерении показателя преломления прозрачных растворов лактозы  $C_{12}O_{11}H_{22}$ , полученных при осаждении содержащихся в молоке белков и жиров раствором хлорида кальция.

**Ц е л ь р а б о т ы:** овладеть приемами рефрактометрического определения лактозы в молоке и молочных продуктах (кефире, йогурте, ацидофилине, молочной сыворотке).

#### Приборы, посуда и реактивы

Рефрактометр типа УРЛ или РПЛ с термостатом.

Водяная баня.

Градуированные пипетки вместимостью 1 и 5 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Стеклянный бюкс.

Капельная пипетка.

Раствор хлорида кальция с массовой долей 8,0 %.

#### Порядок выполнения работы

**Пробоподготовка.** В стеклянный бюкс пипеткой отбирают 5,00 см<sup>3</sup> свежего молока. Для осаждения белков к анализируемой пробе добавляют 0,50 см<sup>3</sup> раствора хлорида кальция. Бюкс закрывают крышкой и нагревают 10 мин на водяной бане при темпера-

туре кипения, затем охлаждают под струей водопроводной воды примерно до 20 °С.

**Анализ.** Проверяют правильность работы прибора по дистиллированной воде (с. 211).

Капельной пипеткой осторожно отбирают несколько капель прозрачной жидкости (сыворотки) и быстро (во избежание испарения влаги) помещают на нижнюю (измерительную) призму рефрактометра. Опускают верхнюю (осветительную) призму и измеряют показатель преломления при  $(18 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$ , поддерживая температуру с помощью термостата.

Выполняют 3–4 измерения показателя преломления молочной сыворотки, рассчитывают среднее значение  $n$ .

**Расчет.** По табл. 21 находят массовую долю лактозы в анализируемом молоке ( $\omega$ , %).

Истинное содержание лактозы в молоке получают при анализе свежего молока с кислотностью 16–20 °Т. При анализе молока с повышенной кислотностью результаты завышены.

Таблица 21

Массовая доля лактозы в молоке при 18 °С

$n_D^{18}$	$\omega, \%$	$n_D^{18}$	$\omega, \%$	$n_D^{18}$	$\omega, \%$
1,3406	3,77	1,3415	4,23	1,3424	4,69
1,3407	3,82	1,3416	4,28	1,3425	4,74
1,3408	3,87	1,3417	4,33	1,3426	4,79
1,3409	3,93	1,3418	4,38	1,3427	4,84
1,3410	3,98	1,3419	4,44	1,3428	4,89
1,3411	4,03	1,3420	4,49	1,3429	4,95
1,3412	4,08	1,3421	4,54	1,3430	5,00
1,3413	4,13	1,3422	4,59	1,3431	5,05
1,3414	4,18	1,3423	4,64	1,3432	5,10

## Лабораторная работа № 42

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХИХ ВЕЩЕСТВ В КОНДИТЕРСКИХ ИЗДЕЛИЯХ

Кондитерские изделия содержат многие вещества, имеющие различные показатели преломления. Шкала сухих веществ рефрактометра проградуирована по растворам сахарозы. В связи с этим при анализе продуктов кондитерского производства вводят поправочные коэффициенты. Сухие вещества патоки (декстрины, глюкоза, мальтоза) завышают результат рефрактометрирования. Поэтому при анализе кондитерских изделий, в состав которых входит патока, и при анализе самой патоки результат, полученный на рефрактометре, умножают на коэффициент  $K = 0,95 - 0,98$  (в зависимости от осахаривания патоки).

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить методику определения сухих веществ в кондитерских изделиях (карамельная патока).

#### Приборы и посуда

Рефрактометр типа УРЛ или РПЛ-3 с ультратермостатом.  
Капельная пипетка.

#### Порядок выполнения работы

**Анализ.** Предварительно проверяют исправность рефрактометра и правильность показаний по дистиллированной воде. Для этого на измерительную призму помещают несколько капель воды и опускают осветительную призму. Показатель преломления должен составлять  $n_D^{20} = 1,3330$ , что соответствует массовой доле сухих веществ по правой шкале 0 %. Измерения выполняют при температуре 20 °С, которую поддерживают ультратермостатом.

На призму рефрактометра капельной пипеткой помещают 2–3 капли патоки, плотно прижимают осветительную призму к измерительной и измеряют массовую долю сухих веществ ( $\omega_{св}$ , %)

по правой шкале. Измерение повторяют три раза и рассчитывают среднее значение  $\omega_{\text{св}}$ .

**Расчет.** В кондитерском производстве применяют, главным образом, карамельную патоку, для расчета используют средний поправочный коэффициент  $K = 0,97$ . Массовую долю сухих веществ ( $\omega$ , %) в кондитерском изделии или патоке вычисляют по формуле:

$$\omega = 0,97 \cdot \omega_{\text{св}}$$

Для мармеладных изделий с достаточной для контроля производства точностью могут быть приняты следующие поправочные коэффициенты (табл. 22).

Таблица 22

Поправочные коэффициенты для мармелада

Мармелад	K, %
Формовой	0,7
Пластовый	0,9
Желейный	0,3

### Лабораторная работа № 43

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХИХ ВЕЩЕСТВ МЕЛАССЫ

Рефрактометрический анализ мелассы выполняется без разбавления, это снижает погрешность определения сухих веществ. Рефрактометрирование мелассы возможно на лабораторном рефрактометре с применением призмы Германчука.

**Ц е л ь р а б о т ы:** определить содержание сухих веществ в мелассе.

#### Приборы и посуда

Рефрактометр типа УРЛ или РПЛ-3 с ультратермостатом.

Призма Германчука.

Водяная баня.

Стеклянная палочка.

## Порядок выполнения работы

**Анализ.** Предварительно проверяют исправность рефрактометра и правильность показаний по дистиллированной воде (с. 211).

Пробу мелассы предварительно нагревают в герметически закрытом сосуде на водяной бане при 70–80 °С в течение 30 мин, периодически перемешивая мелассу (перевортывают сосуд) для полного растворения мелких кристаллов сахара.

На измерительную призму рефрактометра помещают стеклянной палочкой небольшое количество мелассы и плотно накрывают призмой Германчука так, чтобы слой мелассы был как можно тоньше. Призма Германчука изготовлена из красного стекла, это устраняет вредное хроматическое светорассеяние. Кроме того, применение такой призмы позволяет получить очень тонкий слой мелассы (0,005 мм вместо 0,15 мм при применении осветительной призмы), что повышает точность измерения.

После термостатирования призм в течение 10–15 мин по правой шкале рефрактометра измеряют содержание сухих веществ мелассы ( $\omega_{\text{св}}$ , %). Измерение повторяют три раза и рассчитывают среднее значение  $\omega_{\text{св}}$ .

## Лабораторная работа № 44

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТИЛОВОГО СПИРТА В ПИВЕ

Рефрактометрический метод позволяет достаточно точно устанавливать содержание алкоголя в пиве. Определение основано на предположении, что в пиве в относительно узких пределах массовой доли спирта плотность пива и показатель преломления являются аддитивными величинами. Анализ состоит в измерении плотности и показателя преломления пива.

**Ц е л ь р а б о т ы:** определить массовую долю спирта в пиве рефрактометрическим методом.

## Приборы и посуда

Рефрактометр типа УРЛ или РПЛ-3 с ультратермостатом.

Набор ареометров.

Водяная баня.

Кристаллизатор.

Мерный цилиндр вместимостью 250 см<sup>3</sup>.

Химический стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>.

Стеклянная палочка.

Капельная пипетка.

## Порядок выполнения работы

Предварительно проверяют точность и надежность работы рефрактометра по дистиллированной воде при 20 °С. Постоянную температуру обеспечивает работа ультратермостата. Измеряют показатель преломления после термостатирования призм в течение 15 мин. Показатель преломления дистиллированной воды в стандартных условиях  $n_D^{20} = 1,3330$ , что соответствует массовой доле сухих веществ по правой шкале 0 %.

**Пробоподготовка.** Анализируемое пиво помещают в химический стакан, освобождают от диоксида углерода нагреванием на водяной бане и тщательным перемешиванием пробы стеклянной палочкой. Пиво охлаждают в кристаллизаторе 15 мин до 20 °С, переливают в мерный цилиндр и ареометром измеряют плотность ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>).

Несколько капель анализируемого пива пипеткой помещают на измерительную призму рефрактометра, опускают осветительную призму, термостатируют призмный блок в течение 15 мин и измеряют показатель преломления при 20 °С. Измерения повторяют не менее трех раз, вычисляют среднее значение  $n_D^{20}$ .

**Расчет.** Массовую долю спирта в пиве ( $\omega$ , %) рассчитывают по эмпирическому уравнению Берглунда, Эмлингтона и Расмуссена:

$$\omega = 0,2691(n_D^{20} - 14,5) - 2,774(\rho - 1)100 + 0,323.$$

## Лабораторная работа № 45

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ САХАРА В ВИНОГРАДНОМ СОКЕ ИЛИ СУСЛЕ

Определение сахара в виноградном соке и вине относится к числу основных анализов в производстве вин, так как этот показатель характеризует тип вина и его вкусовые особенности. Сахаристость винограда – основной показатель, определяющий технологические свойства сырья винодельческого производства.

Рефрактометрический метод рекомендован для определения сахара в винограде и виноградном сусле. Определение основано на прямой зависимости показателя преломления от концентрации сахара в сусле.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить навыки рефрактометрического определения сахара в продуктах виноделия.

#### Приборы и посуда

Рефрактометр типа УРЛ или РПЛ-3 с ультратермостатом.  
Капельная пипетка.

#### Порядок выполнения работы

**Анализ.** Предварительно проверяют исправность сахарного рефрактометра и правильность показаний по дистиллированной воде (с. 211).

На измерительную призму рефрактометра помещают пипеткой несколько капель виноградного сока (или сусла) и опускают осветительную призму. По сахарной шкале рефрактометра измеряют массовую долю сухих веществ ( $\omega_{\text{св}}$ , %). Пользуясь данными табл. 23, находят содержание сахара ( $\text{с}$ , г/100 см<sup>3</sup>) в анализируемом соке или сусле.



Таблица 23

Массовая доля сахара в виноградном сусле по показаниям  
сахарной шкалы рефрактометра

ω <sub>св</sub> , %	с, г/100 см <sup>3</sup>	ω <sub>св</sub> , %	с, г/100 см <sup>3</sup>	ω <sub>св</sub> , %	с, г/100 см <sup>3</sup>
8,8	6,3	13,3	11,4	17,7	16,4
9,0	6,5	13,6	11,6	18,0	16,7
9,3	6,8	13,8	11,9	18,2	17,0
9,5	7,1	14,0	12,2	18,4	17,2
9,8	7,3	14,3	12,4	18,6	17,5
10,0	7,6	14,5	12,7	18,9	17,8
10,2	7,9	14,7	13,0	19,1	18,0
10,5	8,2	15,0	13,2	19,3	18,3
10,7	8,4	15,2	13,5	19,6	18,6
11,0	8,7	15,4	13,8	19,8	18,8
11,2	9,0	15,7	14,0	20,0	19,1
11,4	9,3	15,9	14,3	20,2	19,4
11,7	9,5	16,1	14,6	20,4	19,6
11,9	9,8	16,4	14,8	20,7	19,9
12,2	10,0	16,6	15,1	20,9	20,2
12,4	10,3	16,8	15,4	21,1	20,4
12,6	10,6	17,0	15,6	21,4	20,7
12,8	10,8	17,3	15,9	21,6	21,0
13,1	11,1	17,5	16,2	21,8	21,2

### Лабораторная работа № 46

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ЗЕРЕН ЯЧМЕНЯ

Определение основано на измерении показателя преломления глицерина при разбавлении водой, извлекаемой из измельченных зерен ячменя.

Ц е л ь р а б о т ы: овладеть приемами рефрактометрического определения влаги в зернах ячменя.

## Приборы, посуда и реактивы

Рефрактометр типа УРЛ или РПЛ-3 с термостатом.

Технические весы 3-го класса точности.

Центрифуга с центрифужными пробирками.

Фарфоровая ступка с пестиком.

Мерная пипетка вместимостью 1 см<sup>3</sup>.

Капельная пипетка.

Глицерин.

Речной песок, промытый дистиллированной водой и прокаленный в муфельной печи.

## Порядок выполнения работы

**Пробоподготовка.** Пробу ячменя массой  $[(1-2) \pm 0,01]$  г растирают пестиком в фарфоровой ступке с 1,00 см<sup>3</sup> глицерина и 1 г речного песка. Полученную однородную массу помещают в центрифужную пробирку и центрифугируют 5 мин. Капельной пипеткой отбирают несколько капель надосадочной жидкости, наносят на измерительную призму рефрактометра, опускают осветительную призму и измеряют показатель преломления при 20 °С. Измерения повторяют 2–3 раза и рассчитывают среднее значение показателя преломления глицеринового экстракта.

**Расчет.** Массовую долю влаги в ячмене ( $\omega$ , %) вычисляют по формуле:

$$\omega = \frac{V \cdot \rho \cdot (n_1 - n)}{m \cdot (n - n_{\text{H}_2\text{O}})},$$

где  $V$  – объем глицерина, см<sup>3</sup>;  $\rho$  – плотность воды при 20 °С (0,998 г/см<sup>3</sup>);  $m$  – масса пробы зерен ячменя, г;  $n_1$  – показатель преломления глицерина ( $n_D^{20} = 1,4740$ );  $n$  – показатель преломления глицеринового экстракта;  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  – показатель преломления воды ( $n_D^{20} = 1,3330$ ).

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. На чем основан рефрактометрический метод анализа?
2. Что называется показателем преломления и каков его физический смысл?
3. От каких параметров зависит показатель преломления?
4. Что называется дисперсией света, как она влияет на измеряемую величину?
5. Какой луч называется предельным?
6. На каком физическом явлении основана работа рефрактометра?
7. Каковы основные узлы рефрактометра, в чем состоит принцип их работы?
8. На чем основано выполнение качественного и количественного анализа?
9. Каковы условия построения градуировочного графика?
10. Как устраняют влияние длины волны света и температуры на измеряемую величину?

## ПОЛЯРИМЕТРИЯ

### ОСНОВЫ МЕТОДА

*Поляриметрия* – оптический неспектральный метод анализа, основанный на вращении плоскополяризованного монохроматического луча света оптически активными веществами. Метод предназначен для определения только оптически активных веществ, способных вращать плоскость поляризации света.

В видимом свете колебания электромагнитной волны происходят в различных направлениях. *Плоскополяризованным* называется свет, колебания которого происходят в одной плоскости. При упорядоченных колебаниях в определенном направлении свет поляризован линейно и обычно сохраняет первичное положение плоскости поляризации. Получить плоскополяризованный свет можно с применением кристаллов, способных пропускать свет одного определенного колебания.

При прохождении поляризованного света через оптически активное вещество происходит поворот плоскости поляризации на некоторый угол, называемый *углом вращения плоскости поляризации* ( $\alpha$ ). Этот угол зависит от природы оптически активного вещества и растворителя, концентрации и толщины слоя раствора. Такая зависимость описывается законом Био:

$$\alpha = \alpha_{\text{уд}} \cdot l \cdot c,$$

где  $\alpha_{\text{уд}}$  – удельное вращение плоскости поляризации света;  $l$  – толщина слоя раствора (длина поляриметрической трубки), дм;  $c$  – концентрация вещества в растворе, г/см<sup>3</sup>.

Каждое оптически активное вещество характеризуется определенным *удельным вращением* плоскости поляризации света, происходящем при прохождении через слой раствора толщиной 1 дм с концентрацией оптически активного вещества 1 г/см<sup>3</sup>. Удельное вращение зависит от природы вещества, длины волны света, температуры и обозначается, например,  $[\alpha]_D^{20}$ , где  $D$  – длина волны света желтой линии натрия, 589 нм; температура раствора 20 °С. При выполнении анализа длина волны света должна быть постоянна, термостатирование раствора обязательно.

По закону Био можно рассчитать концентрацию вещества в растворе, измерив угол вращения плоскости поляризации света и зная удельное вращение вещества (приводится в справочниках [41, 52]).

В поляриметрии возможны качественный анализ (идентификация вещества по удельному или молярному вращению) и количественный анализ (определение концентрации растворенного вещества). Угол вращения плоскости поляризации света при прохождении его через анализируемый раствор измеряют на поляриметре.

**Устройство поляриметра.** Основными частями прибора являются источник поляризованного света – *поляризатор* и блок измерения – *анализатор* (рис. 19).

Работа прибора основана на принципе уравнивания яркости разделенного на две части поля зрения. Световой поток от лампы 1 проходит через дихроматный светофильтр 2, где происходит

монохроматизация света ( $\lambda = 590$  нм), и конденсор 3, попадает в поляризатор 4 – призму Николя, которая делит луч на две составляющие.

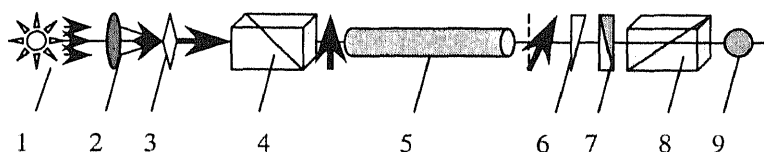


Рис. 19. Оптическая схема поляриметра-сахариметра: 1 – источник света; 2 – светофильтр; 3 – конденсор; 4 – поляризатор; 5 – поляриметрическая трубка; 6 – клин левого вращения; 7 – контрклин и малый кварцевый клин; 8 – анализатор; 9 – окуляр

Поляризатор установлен так, что плоскости поляризации обоих лучей составляют одинаковые углы с плоскостью поляризации аналогичной призмы – анализатора 8, т. е. плоскости поляризатора и анализатора параллельны. При этом в окуляре 9 наблюдается равномерное яркое освещение двух полей (рис. 20, а). При установлении поляриметрической кюветы 5 с раствором оптически активного вещества равенство освещенности двух полей нарушается (рис. 20, б), поскольку изменяется угол вращения плоскости поляризации одного из лучей при прохождении через раствор.

Для измерения угла отклонения плоскости поляризации луча необходимо уравнивать освещенность обоих полей. Для этого в поляриметре применяют клиновой компенсатор, состоящий из большого кварцевого клина левого вращения 6 (рис. 19), контр-клина и малого кварцевого клина правого вращения 7. Вращением большого клина относительно малого подбирают толщину кварцевой пластинки, необходимую для компенсации угла поворота плоскости поляризации луча. Плоскость поляризации лучей в призме Николя перпендикулярна плоскости поляризации анализатора. При этом освещенность обоих полей зрения уравнивается (рис. 20, в). Такое положение называют настройкой прибора «на темноту». Одновременно с большим клином перемещается шкала измерения угла.

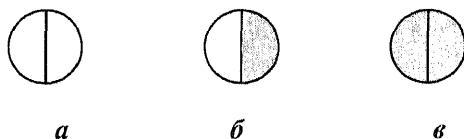


Рис. 20. Изменение освещенности поля окуляра при измерениях

**Международная сахарная шкала.** Шкала поляриметра-сахариметра проградуирована в градусах международной сахарной шкалы,  $^{\circ}\text{S}$ . По этой шкале  $100^{\circ}\text{S}$  соответствуют углу вращения плоскости поляризации света водным раствором, содержащим 26,0000 г сахарозы, взвешенной с применением латунных разновесов на аналитических весах, в  $100\text{ см}^3$  раствора (при  $20^{\circ}\text{C}$ ) в поляриметрической трубке длиной 2 дм. При этом применяется белый свет и дихроматный светофильтр. Один градус сахарной шкалы соответствует содержанию 0,26 г сахарозы в  $100,0\text{ см}^3$  раствора.

Пользуясь международной сахарной шкалой, можно непосредственно определять массовую долю сахарозы (%) в анализируемом продукте. Для этого взвешивают 26,0000 г продукта и растворяют его в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью  $100\text{ см}^3$ . Приготовленный раствор поляризуют в трубке длиной 2 дм. Показания шкалы прибора соответствуют массовой доле сахарозы в пробе.

Для лактозы и глюкозы (гексозы) стандартная масса навески продукта составляет 33,0000 г; одно деление шкалы соответствует содержанию гексозы 0,33 г.

**Правила работы на поляриметре.** Перед началом измерений прибор устанавливают на нуль. Для этого (при отсутствии в ячейке кюветы) вращением рукоятки, расположенной в нижней части измерительного блока, добиваются полной однородности полусвещенности обеих половин поля зрения (настройка на «темноту»). При этом нулевые деления нижней (подвижной) и верхней (нониус) шкал должны совпадать (рис. 21, а). Если такого совпадения нет, необходимо обратиться к лаборанту.

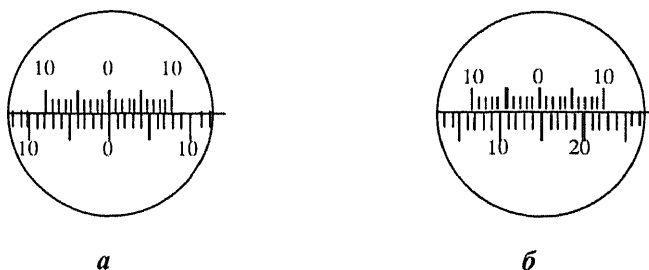


Рис. 21. Шкала поляриметра-сахариметра с нониусом: а – отсчет по шкале  $0^{\circ}\text{S}$ ; б – отсчет по шкале  $14,80^{\circ}\text{S}$

В ячейку прибора помещают поляризметрическую трубку (кювету) с анализируемым раствором сахарозы. Однородность освещения половинок поля нарушается. Вращают рукоятку измерительного блока против часовой стрелки и выравнивают освещенность обеих половинок поля.

При помощи нониуса и подвижной шкалы вычисляют угол вращения с точностью до  $0,05^{\circ}\text{S}$ . По шкале отмечают угол вращения, например,  $14^{\circ}\text{S}$  (рис. 21, б), по нониусу – десятые и сотые доли угла, например,  $0,80^{\circ}\text{S}$ ; угол вращения плоскости поляризации составляет  $14,80^{\circ}\text{S}$ .

Правильность показаний поляриметра проверяют также с применением контрольной кварцевой трубки, снабженной легко-вывинчивающимися кварцевыми пластинками с углом вращения  $-40^{\circ}\text{S}$  и  $+100^{\circ}\text{S}$ . Для этого помещают трубку в ячейку прибора, добиваются полной однородности полуосвещенности обеих половинок поля зрения. В этом положении шкала прибора показывает  $60,0^{\circ}\text{S}$  (алгебраическая сумма углов вращения обеих пластинок  $-40 + 100 = 60^{\circ}\text{S}$ ). Если из трубки вывинтить кварцевую пластинку с углом вращения  $-40^{\circ}\text{S}$ , то шкала прибора должна показывать  $+100^{\circ}\text{S}$ ; если поместить трубку без контрольной пластинки  $+100^{\circ}\text{S}$ , то прибор должен показать точно  $-40^{\circ}\text{S}$ .

**Правила пользования поляризметрическими кюветами.** Кюветы выполнены в виде трубок различной длины из полимерного стекла или стали, закрывающихся с обеих сторон поляри-

метрическими стеклами, и прижимаются к торцам трубки пластмассовыми колпачками.

Перед наполнением поляриметрическую трубку промывают дистиллированной водой и ополаскивают анализируемым раствором. Трубку заполняют раствором до образования выпуклого мениска и закрывают сверху стеклом, надвигая его на торец трубки со стороны, как бы срезая выступающую жидкость. Стекло должно быть сухим.



После плотного закручивания колпачка в трубке не должно быть воздушных пузырьков, иначе заполнение необходимо повторить.

### Лабораторная работа № 47

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ САХАРОЗЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Определение основано на зависимости вращения плоскости поляризации света от концентрации сахарозы в водном растворе при прочих равных условиях.

**Ц е л ь р а б о т ы:** изучить правила работы на поляриметре и освоить методику установления концентрации растворов сахарозы методом градуировочного графика.

#### Приборы, посуда и реактивы

Поляриметр-сахариметр СУ-3, СУ-4 или их аналоги.

Поляриметрическая трубка длиной 2 дм.

Ареометр.

Бюретка вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> – 5 шт.

Мерный цилиндр вместимостью 250 см<sup>3</sup>.

Раствор сахарозы с массовой долей 15,0 %.

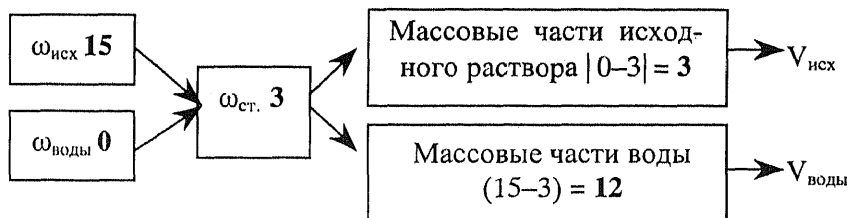
#### Порядок выполнения работы

**Расчет.** Для определения концентрации сахарозы в анализируемом растворе строят градуировочный график по серии стан-



дартных растворов. При приготовлении растворов сахарозы заданной концентрации необходимо учитывать плотность исходного раствора сахарозы с массовой долей 15,0 %. Для измерения плотности раствор помещают в мерный цилиндр, осторожно опускают в него ареометр и записывают плотность раствора.

Рассчитывают объем исходного раствора сахарозы с массовой долей 15 %, необходимый для приготовления растворов объемом 50,0 см<sup>3</sup> с массовой долей 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 и 12,0 %. Объемы исходного раствора рассчитывают по «правилу креста». Например, для раствора с массовой долей 3,0 %:



Таким образом, для приготовления раствора сахарозы с массовой долей 3,0 % необходимо смешать 3 массовые части исходного раствора и 12 массовых частей воды. Находят объемы растворов, зная плотность исходного раствора сахарозы (например,  $\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$ ) и воды ( $\rho = 1,00 \text{ г/см}^3$ ):

$$V_{\text{исх}} = 3 / 1,06; \quad V_{\text{воды}} = 12 / 1,00.$$

Для приготовления (3/1,06 + 12/1) см<sup>3</sup> раствора с массовой долей 3,0 % следует взять 3/1,06 см<sup>3</sup> исходного раствора. Рассчитывают объем исходного раствора, необходимый для приготовления 50,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора, составляя пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} (3/1,06 + 12) & - & 3/1,06 \\ 50,0 & - & X \end{array}$$

Аналогично проводят расчет для растворов других концентраций.

**Приготовление стандартных растворов.** Отмеряют бюреткой рассчитанный объем исходного раствора и помещают в мерную колбу, доводят до метки дистиллированной водой. Раствор тщательно перемешивают.

Приготовленные растворы последовательно наливают в поляриметрическую трубку и измеряют угол вращения плоскости поляризации света 3 раза, результаты записывают в таблицу (см. лабораторную работу № 40).

**Построение градуировочного графика.** По средним значениям угла вращения плоскости поляризации строят градуировочный график в координатах  $\alpha = f(\omega)$ . При правильно выполненных расчетах, приготовлении растворов и измерениях график линейен и проходит через начало координат. Составляют уравнение прямой.

Аналогично готовят и анализируют контрольный раствор. По уравнению градуировочного графика или по графику находят концентрацию сахарозы в растворе. Рассчитывают погрешность определения по истинному значению концентрации.

### Лабораторная работа № 48

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ САХАРОЗЫ В МЕЛАССЕ И САХАРНОМ СИРОПЕ

Определение основано на осаждении несахаров солями  $Pb^{2+}$ , отделении осадка и измерении угла вращения плоскополяризованного света прозрачного раствора.

**Ц е л ь р а б о т ы:** определить содержание сахарозы в продуктах сахарного производства (меласса, сахарный сироп) методом стандартной навески.

#### Приборы, посуда и реактивы

Поляриметр-сахариметр СУ-4 или его аналоги.

Поляриметрическая трубка длиной 2 дм.

Аналитические весы 2-го класса точности.

Градуированные пипетки вместимостью 2 и 10 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Химические стаканы вместимостью 50 и 100 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Воронка диаметром 9 см.

Раствор ацетата свинца с массовой долей 25,0 %.

Раствор нитрата свинца с массовой долей 34,0 %.

Раствор гидроксида натрия с массовой долей 3,2 %.  
Раствор концентрированной уксусной кислоты.  
Фильтровальная бумага.

### Порядок выполнения работы

**Пробоподготовка.** Массу навески сиропа ( $26 \pm 0,0002$ ) г или мелассы ( $13 \pm 0,0002$ ) г взвешивают на аналитических весах, количественно переносят в мерную колбу, растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды, раствор осветляют. Для осветления сиропа добавляют  $2,00 \text{ см}^3$  раствора ацетата свинца, мелассы – по  $10,00 \text{ см}^3$  растворов нитрата свинца и NaOH (поочередно небольшими порциями по  $2\text{--}3 \text{ см}^3$ ). Доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и фильтруют через складчатый фильтр. Первые порции фильтрата повторно фильтруют. Если фильтрат мутный, добавляют 1–2 капли концентрированной уксусной кислоты.

**Анализ.** Фильтрат помещают в поляриметрическую трубку, делают отсчет по сахарной шкале, соответствующий содержанию сахарозы в анализируемой пробе. Показания сахарной шкалы соответствуют массовой доле сахарозы в сиропе. Для определения массовой доли сахарозы в мелассе показания шкалы удваивают, т.к. навеска мелассы в 2 раза меньше стандартной.

**Расчет.** Массу сахарозы ( $m$ , г) в пробе вычисляют по формуле:

$$m = 0,26 \cdot \alpha ,$$

где  $\alpha$  – угол вращения плоскости поляризации света, измеренный по шкале сахариметра; 0,26 г – цена деления международной сахарной шкалы.

### Лабораторная работа № 49

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ САХАРОЗЫ В ШОКОЛАДЕ И ПРАЛИНЕ

В шоколаде, пралине, орехово-шоколадных начинках для карамели и вафель кроме сахарозы другие сахара не содержатся. Оптическая активность водных вытяжек таких изделий обуслов-

лена только содержанием сахарозы, поэтому, измерив на поляриметре угол вращения плоскополяризованного света, точно и быстро определяют массовую долю сахарозы в анализируемом продукте.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить методику поляриметрического определения сахарозы в продуктах кондитерского производства.

#### Приборы, посуда и реактивы

Поляриметр-сахариметр СУ-4 или его аналоги.

Поляриметрическая трубка длиной 2 дм.

Технические весы 3-го класса точности.

Водяная баня.

Кристаллизатор.

Мерные цилиндры вместимостью 20 см<sup>3</sup> – 2 шт.

Мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Химические стаканы вместимостью 50 и 100 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Воронка диаметром 9 см.

Раствор сульфата цинка с концентрацией 1,00 моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор гидроксида натрия с концентрацией 1,00 моль/дм<sup>3</sup>.

Фильтровальная бумага.

#### Порядок выполнения работы

**Пробоподготовка.** Массу навески кондитерского изделия ( $6,5 \pm 0,01$ ) г, что соответствует  $\frac{1}{4}$  стандартной навески, взвешивают на технических весах, количественно переносят в мерную колбу, растворяют в небольшом объеме теплой ( $60-70$  °С) дистиллированной воды. Раствор выдерживают на водяной бане 15 мин ( $70-80$  °С) и осветляют. Для этого к раствору добавляют по 15 см<sup>3</sup> растворов сульфата цинка и гидроксида натрия, раствор охлаждают в кристаллизаторе до  $20$  °С. Доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и фильтруют. Первые порции фильтрата возвращают на фильтр.

**Анализ.** Прозрачный фильтрат помещают в поляриметрическую трубку и делают отсчет по шкале сахариметра. Показания шкалы соответствуют массовой доле сахарозы в пробе.

**Расчет.** Массовую долю сахарозы в анализируемом кондитерском изделии ( $\omega$ , %) рассчитывают по формуле:

$$\omega = 4 \cdot K \cdot \alpha,$$

где 4 – коэффициент пересчета на стандартную навеску продукта (26,00 г); K – коэффициент, учитывающий объем нерастворимой части навески ( $K = 0,97$ );  $\alpha$  – угол вращения плоскости поляризации света, измеренный по шкале сахариметра.

### Лабораторная работа № 50

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАХМАЛА В МУКЕ И ЗЕРНЕ

Определение основано на способности продукта кислотного гидролиза крахмала вращать плоскость поляризации света. Крахмал переводят в растворимое состояние нагреванием с хлористоводородной кислотой, раствор осветляют с применением молибдата аммония. При осветлении удаляются другие оптически активные вещества (белки).

**Ц е л ь р а б о т ы:** овладеть приемами поляриметрического определения крахмала в муке, зерне пшеницы, ржи, ячменя, проса, риса, кукурузы.

#### Приборы, посуда и реактивы

Поляриметр-сахариметр СУ–4 или его аналоги.

Поляриметрическая трубка длиной 2 дм.

Аналитические весы 2-го класса точности.

Водяная баня.

Мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Мерные цилиндры вместимостью 10 и 50 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Химические стаканы вместимостью 100 см<sup>3</sup> – 2 шт.

Воронка диаметром 9 см.

Кристаллизатор.

Раствор хлористоводородной кислоты с массовой долей 1,124 %.

Раствор молибдата аммония с массовой долей 2,5 %.

Фильтровальная бумага.

## Порядок выполнения работы

**Пробоподготовка.** Массу навески муки или размолотого зерна ( $5 \pm 0,0001$ ) г количественно переносят из химического стакана через сухую воронку в сухую мерную колбу, добавляют 25 см<sup>3</sup> раствора HCl, ополаскивая раствором кислоты стакан, в котором проводили взвешивание. Такой же порцией кислоты смывают крупинки муки или зерна со стенок колбы.

Содержимое колбы помещают на водяную баню при температуре кипения (15 мин), перемешивают раствор в течение первых 3 мин. Затем в колбу добавляют примерно 40 см<sup>3</sup> холодной дистиллированной воды и термостатируют 15 мин в кристаллизаторе при 20 °С.

Для осветления раствора и осаждения белков в колбу добавляют 4–6 см<sup>3</sup> раствора молибдата аммония, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухой химический стакан. Первые порции фильтрата удаляют, прозрачный фильтрат немедленно поляризуют.

**Анализ.** Угол вращения плоскости поляризации измеряют 3–4 раза, вычисляют среднее показание шкалы сахариметра ( $\alpha$ , °S).

**Расчет.** Массовую долю крахмала в анализируемом продукте ( $\omega$ , %) рассчитывают по формуле:

$$\omega = K \cdot \alpha,$$

где  $K$  – поправочный коэффициент Эверса, который зависит от удельного вращения крахмала для различных зерновых культур и установлен для навески с массой 5,0000 г при применении мерной колбы вместимостью 100,0 см<sup>3</sup> и поляризметрической трубки длиной 2 дм (табл. 24).

Таблица 24

Удельное вращение и коэффициенты Эверса  
для различных видов крахмала

Крахмал	$[\alpha]_D^{20}$	$K$
Кукурузный	184,6	1,849
Ячменный	181,5	1,912
Овсяной	181,3	1,914
Ржаной	184,0	1,885

## Лабораторная работа № 51

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛАКТОЗЫ В МОЛОКЕ

Определение основано на поляриметрировании истинных растворов молока с предварительным осаждением белков и жиров ацетатом цинка и гексацианоферратом (II) калия.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить методику определения лактозы в молоке поляриметрическим методом.

#### Приборы, посуда и реактивы

Поляриметр-сахариметр СУ–4 или его аналоги.

Поляриметрическая трубка длиной 4 дм.

Технические весы 3-го класса точности.

Мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Градуированные пипетки вместимостью 5 см<sup>3</sup> – 2 шт.

Пипетка Мора вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Химические стаканы вместимостью 100 см<sup>3</sup> – 2 шт.

Воронка диаметром 9 см.

Раствор ацетата цинка с массовой долей 30,0 %.

Раствор гексацианоферрата (II) калия с массовой долей 15,0 %.

Раствор бромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,2000 моль/дм<sup>3</sup>.

Фильтровальная бумага.

#### Порядок выполнения работы

**Пробоподготовка.** В химическом стакане взвешивают ( $33 \pm 0,01$ ) г молока (стандартная навеска для лактозы). Навеску количественно переносят в мерную колбу (ополаскивают стакан несколько раз дистиллированной водой, воду помещают в колбу). Для осаждения белков и жира добавляют по 5,00 см<sup>3</sup> растворов ацетата свинца и гексацианоферрата (II) калия. После введения каждого раствора содержимое колбы осторожно перемешивают. Добавляют 25,00 см<sup>3</sup> раствора бромата калия, перемешивают, до-

водят до метки дистиллированной водой, вновь перемешивают и фильтруют через складчатый фильтр в сухой химический стакан. Фильтрат должен быть прозрачным.

**Анализ.** Прозрачный фильтрат помещают в поляриметрическую трубку и поляризуют при 20 °С. Отсчет по шкале прибора выполняют 3–4 раза, рассчитывают среднее показание сахариметра ( $\alpha$ , °S).

**Расчет.** Массовую долю лактозы в анализируемом молоке ( $\omega$ , %) вычисляют по формуле:

$$\omega = \frac{\alpha \cdot K}{2},$$

где  $K$  – поправка на объем нерастворимого осадка белков и жира ( $K \approx 0,95$ ).

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. На чем основан поляриметрический метод анализа?
2. В чем различие естественного и поляризованного света?
3. Какие известны типы оптически активных веществ? Чем обусловлена их оптическая активность?
4. Какие факторы влияют на угол вращения плоскости поляризации?
5. Что называется удельным вращением плоскости поляризации? В каких условиях измеряют эту величину?
6. Как проводят идентификацию веществ?
7. На чем основан и количественный анализ в поляриметрии?
8. На каком физическом законе основан количественный анализ? Какова его графическая интерпретация?
9. В каких условиях проводят количественный анализ?
10. Каковы основные узлы поляриметра? В чем их назначение?
11. Что называется установкой прибора «на темноту»?
12. Каково применение метода в анализе пищевых продуктов?



## ПРОГРАММА ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ

### ВАРИАНТ № 1

1. Укажите объекты анализа в методе фотоэлектроколориметрии.

1. Окрашенные коллоидные растворы.
2. Безводные истинные растворы.
3. Истинные окрашенные растворы.
4. Бесцветные истинные растворы.

2. Какое физическое явление находится в основе метода фотометрии пламени?

5. Излучение (эмиссия) света.
6. Поглощение света.
7. Возбуждение атомов.
8. Переизлучение света.

3. Как изменяется угол вращения плоскополяризованного света при увеличении толщины слоя раствора?

9. Не изменяется.
10. Сначала увеличивается, затем уменьшается.
11. Увеличивается.
12. Уменьшается.

4. Укажите уравнение Лорентца-Лоренца.

$$13. R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}.$$

$$15. R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \cdot \frac{M}{\rho}.$$

$$14. R_M = \frac{n - 1}{n + 2} \cdot \frac{M}{\rho}.$$

$$16. R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{\rho}{M}.$$

5. Рассчитайте минимальную концентрацию  $\text{Co}^{2+}$  в воде (моль/дм<sup>3</sup>), которую можно установить фотоэлектроколориметрическим методом, если  $A = 0,1$ ;  $l = 5$  см;  $\epsilon = 5 \cdot 10^4$ .

$$17. 4 \cdot 10^{-8}.$$

$$19. 4 \cdot 10^{-7}.$$

$$18. 2 \cdot 10^{-7}.$$

$$20. 2 \cdot 10^{-6}.$$

## ВАРИАНТ № 2

1. Какое устройство в фотоэлектроколориметре служит для монохроматизации света?

- |                  |                           |
|------------------|---------------------------|
| 1. Монохроматор. | 3. Дифракционная решетка. |
| 2. Светофильтр.  | 4. Диафрагма.             |

2. Укажите физическое явление, на котором основана работа рефрактометра.

5. Преломление луча света на границе раздела двух сред.
6. Полное внутреннее отражение.
7. Рефракция света.
8. Дисперсия света.

3. Какая величина является аналитическим сигналом в методе фотометрия пламени?

- |                              |                                   |
|------------------------------|-----------------------------------|
| 9. Температура пламени.      | 11. Энергия, поглощенная атомами. |
| 10. Интенсивность излучения. | 12. Длина волны света.            |

4. Укажите формулу для расчета угла вращения плоскости поляризации света.

13. $[\alpha]_D^{20} = \alpha \cdot \lambda \cdot c$ .	15. $\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot \lambda \cdot c$ .
14. $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot \lambda \cdot c}{100}$ .	16. $\alpha = \frac{[\alpha]_D^{20} \cdot \lambda}{c}$ .

5. Вычислите молярный коэффициент светопоглощения раствора, в  $50 \text{ см}^3$  которого содержится  $0,005 \text{ г Fe}^{2+}$ , если  $A = 0,75$ ;  $l = 5 \text{ см}$ .

- |                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| 17. $8,4 \cdot 10$ .   | 19. $8,4 \cdot 10^2$ . |
| 18. $8,4 \cdot 10^3$ . | 20. $8,4 \cdot 10^4$ . |

### ВАРИАНТ № 3

1. Укажите назначение компенсатора в рефрактометре.
  1. Выделение узкого пучка света.
  2. Устранение дисперсии света.
  3. Отражение света.
  4. Раздвоение светового потока.
2. Укажите вещество, которое можно анализировать методом поляриметрии.
  5. Хлорид натрия.
  7. Глюкоза.
  6. Бензол.
  8. Щавелевая кислота.
3. Как явление самопоглощения влияет на результаты фотометрического анализа?
  9. Не влияет.
  11. Завышает.
  10. Занижает.
  12. Влияет незначительно.
4. Укажите уравнение для расчета светопропускания.
  13.  $T = \lg \frac{I_o}{I_t}$ .
  15.  $T = \frac{I_o}{I_t} \cdot 100\%$
  14.  $T = \lg \frac{I_t}{I_o} \cdot 100\%$ .
  16.  $T = \frac{I_t}{I_o} \cdot 100\%$
5. Рассчитайте угол вращения плоскости поляризации света при прохождении через раствор, содержащий 5 г фруктозы в 50 см<sup>3</sup>; длина поляризметрической трубки 10 см; удельное вращение равно  $-92,0^\circ$ .
  17.  $-9,2^\circ$ .
  19.  $4,6^\circ$ .
  18.  $9,2^\circ$ .
  20.  $-4,6^\circ$ .

### ВАРИАНТ № 4

1. Укажите координаты градуировочного графика в поляриметрии.

1.  $n = f(c)$ .
  2.  $\alpha = f(c)$ .
  3.  $[\alpha]_D^{20} = f(c)$ .
  4.  $\alpha = f(\lambda)$ .
2. Закончите определение: дисперсия света – это зависимость показателя преломления от ...
5. ... температуры.
  6. ... концентрации раствора.
  7. ... диэлектрической проницаемости раствора.
  8. ... длины волны света.
3. Укажите объекты анализа в методе турбидиметрии.
9. Истинные окрашенные растворы.
  10. Бесцветные коллоидные растворы.
  11. Взвеси, суспензии, эмульсии.
  12. Истинные и коллоидные растворы.
4. При определении калия методом фотометрии пламени найденная по градуировочному графику  $c = 0,002$  моль/дм<sup>3</sup>. Рассчитайте массу калия (г) в 200 см<sup>3</sup> раствора.
13. 1,56.
  14.  $1,56 \cdot 10^{-2}$ .
  15.  $1,56 \cdot 10^{-4}$ .
  16.  $1,56 \cdot 10^{-3}$ .
5. Вычислите оптическую плотность  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> раствора в кювете с толщиной поглощающего слоя 30 мм;  $\varepsilon = 250$ .
17. 3,0.
  18. 1,5.
  19. 0,03.
  20. 0,3.

### ВАРИАНТ № 5

1. Какая зависимость описывает спектральную характеристику раствора?
1.  $A = f(l)$ .
  2.  $A = f(\lambda)$ .
  3.  $A = f(\varepsilon)$ .
  4.  $A = f(c)$ .
2. Какова правильная запись показания рефрактометра.
5. 1,34225.
  6. 1,34.
  7. 1,3422.
  8. 1,342.

3. Укажите группу методов, к которой относится метод фотометрии пламени.

- 9. Атомно-эмиссионная спектроскопия.
- 10. Молекулярно-эмиссионная спектроскопия.
- 11. Атомно-абсорбционная спектроскопия
- 12. Атомно-флуоресцентная спектроскопия.

4. Какие вещества определяют турбидиметрическим методом?

- 13. Нитрат натрия, нитрат серебра.
- 14. Уксусная кислота, сульфат натрия.
- 15. Хлорид калия, сульфат натрия.
- 16. Гидроксид аммония, нитрат натрия.

5. Вычислите угол вращения плоскости поляризации света при прохождении через раствор, содержащий 10 г глюкозы в 200 см<sup>3</sup>; длина поляризметрической трубки 20 см, удельное вращение равно + 52,7 °.

- 17. 10,54 °.
- 18. 5,27 °.
- 19. 2,27 °.
- 20. 52,7 °.

#### ВАРИАНТ № 6

1. Укажите математическую запись закона Бугера-Ламберта.

- 1.  $\lg \frac{I_o}{I_t} = k \cdot l \cdot c$ .
- 2.  $\lg \frac{I_t}{I_o} = k \cdot l \cdot c$ .
- 3.  $\lg \frac{I_o}{I_t} = k \cdot l$ .
- 4.  $\lg \frac{I_t}{I_o} = k \cdot l$ .

2. Как изменяется показатель преломления света при повышении температуры раствора?

- 5. Возрастает.
- 6. Не изменяется.
- 7. Снижается.
- 8. Для одних веществ возрастает, для других – снижается.

3. Укажите физическое явление, на котором основан метод поляриметрия.

- 9. Поляризация света.
- 10. Вращение плоскости поляризации света.
- 11. Вращательная дисперсия света.
- 12. Отражение света.

4. Укажите координаты градуировочного графика в методе фотометрия пламени.

- 13.  $A = f(c)$ .
- 14.  $I = f(c)$ .
- 15.  $I = f(\lambda)$ .
- 16.  $\alpha = f(c)$ .

5. При определении  $\text{Cu}^{2+}$  в вине оптическая плотность раствора аммиаката меди, содержащего 2,30 мг  $\text{Cu}^{2+}$  в  $100 \text{ см}^3$ , равна 0,26 при толщине поглощающего слоя 20 мм. Рассчитайте молярный коэффициент светопоглощения.

- 17.  $3,62 \cdot 10^2$ .
- 18.  $3,62 \cdot 10$ .
- 19.  $1,80 \cdot 10^3$ .
- 20.  $3,62 \cdot 10^3$ .

#### ВАРИАНТ № 7

1. Укажите факторы, влияющие на оптическую плотность раствора.

- 1.  $c$ ;  $n$ ;  $\lambda$ ;  $t$
- 2.  $\epsilon$ ;  $\alpha$ ;  $\rho$ ;  $c$
- 3.  $\lambda$ ;  $\epsilon$ ;  $l$ ;  $c$
- 4.  $t$ ;  $\lambda$ ;  $[\alpha]$ ;  $k$

2. Укажите запись формулы Ньютона-Лапласа.

- 5.  $n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$ .
- 6.  $r = \frac{n-1}{\rho}$ .
- 7.  $r = \frac{n^2 - 1}{\rho}$ .
- 8.  $r = \frac{n-1}{n+2} \cdot \frac{M}{\rho}$ .

3. В каких единицах измеряется длина поляризметрической трубки?

- 9. Миллиметры.
- 10. Дециметры.
- 11. Сантиметры.
- 12. Условные единицы.

4. Какие элементы можно определять методом фотометрия пламени?

13. Натрий, свинец.

15. Кобальт, серебро.

14. Железо, медь.

16. Калий, барий.

5. Рассчитайте длину кюветы (см) для измерения оптической плотности раствора, содержащего 5 мг  $\text{Fe}^{2+}$  в 50 см<sup>3</sup>; оптическая плотность не должна превышать 0,8;  $\epsilon = 220$ .

17. 1,0

19. 5,0

18. 2,0

20. 0,5

### ВАРИАНТ № 8

1. На каком физическом явлении основан метод турбидиметрии?

1. Поглощение света истинным раствором.

2. Рассеивание света твердыми частицами.

3. Поглощение света твердыми частицами.

4. Отражение света мутным раствором.

2. Укажите интервал рабочих концентраций растворов (моль/дм<sup>3</sup>) в методе фотометрия пламени.

5.  $10^{-2} - 10^{-1}$ .

7.  $10^{-6} - 10^{-4}$ .

6.  $10^{-1} - 10$ .

8.  $10^{-4} - 10^{-2}$ .

3. Какие факторы влияют на показатель преломления света?

9. Плотность раствора, толщина слоя.

10. Температура, длина волны.

11. Оптическая плотность, концентрация.

12. Диэлектрическая проницаемость, толщина слоя.

4. Укажите окраску светофильтра, применяемого при измерении оптической плотности раствора дихромата калия.

13. Синяя.

15. Желтая.

14. Зеленая.

16. Красная.

5. Раствор глюкозы, помещенный в трубку длиной 20 см, вращает плоскость поляризации света вправо на 24,0 °S. Рассчитайте

243

концентрацию глюкозы ( $\text{г/см}^3$ ) в растворе, если удельное вращение равно  $52,7^\circ$ .

17. 2,27.

19.  $2,27 \cdot 10^{-2}$ .

18.  $2,27 \cdot 10^{-1}$ .

20.  $1,14 \cdot 10^{-1}$ .

### ВАРИАНТ № 9

1. Закончите формулировку: спектральная характеристика раствора необходима для ...

1. ...расчета молярного коэффициента светопоглощения.

2. ...нахождения концентрации раствора.

3. ...выбора светофильтра.

4. ...выбора кюветы.

2. Какое устройство в рефрактометре служит для устранения дисперсии света?

5. Светофильтр.

7. Отражающая призма.

6. Компенсатор.

8. Преломляющая призма.

3. Какова зависимость между углом вращения плоскости поляризации света и толщиной слоя раствора?

9. Прямая.

10. Обратная.

11. Характер зависимости определяется природой вещества.

12. Зависимости нет.

4. В каком агрегатном состоянии анализируемая проба вводится в пламя фотометра?

13. Жидкость (раствор).

15. Аэрозоль.

14. Газ.

16. Твердое вещество.

5. Рассчитайте оптимальную длину кюветы (см), необходимую для измерения оптической плотности раствора, содержащего 4 мг тетрааммиаката  $\text{Cu}^{2+}$  в  $50 \text{ см}^3$ ;  $\epsilon = 120$ ;  $A = 0,45$ .

17. 3,0.

19. 0,5.

18. 5,0.

20. 1,0.



## ВАРИАНТ № 10

1. Укажите формулу оптической плотности.

1.  $A = \lg \frac{I_t}{I_o}$ .

3.  $A = \lg \frac{1}{T}$ .

2.  $A = \frac{I_t}{I_o} \cdot 100$ .

4.  $A = \lg \frac{I_o}{I_t}$ .

2. Закончите определение: молярная рефракция – это...

5. ...показатель преломления децимолярного раствора.

6. ...сумма атомных рефракций.

7. ...преломляющее свойство вещества.

8. ...рефракция, отнесенная к молярной массе вещества.

3. Каково назначение поляризатора в поляриметре?

9. Измерение угла вращения плоскости поляризации.

10. Монохроматизация света.

11. Получение поляризованного света.

12. Вращение плоскости поляризации света.

4. Укажите факторы, влияющие на интенсивность излучения света.

13. Размер частиц аэрозоля, толщина слоя, высота пламени.

14. Температура пламени, длина волны, время.

15. Концентрация, природа элемента, температура пламени.

16. Оптическая плотность, температура раствора, длина волны.

5. Вычислите угол вращения плоскости поляризации раствора ( $^{\circ}\text{S}$ ), содержащего 2 г рафинозы в  $50 \text{ см}^3$  раствора; длина поляриметрической трубки 10 см; удельное вращение рафинозы  $+123^{\circ}$ .

17. 4,92.

19. 2,46.

18. 49,2.

20. 9,84.

## ВАРИАНТ № 11

1. Укажите объекты анализа поляризметрического метода.

1. Истинные окрашенные растворы.
2. Оптически активные вещества.
3. Истинные растворы оптически активных веществ.
4. Бесцветные истинные растворы.

2. На каком физическом явлении основана фотоэлектроколориметрия?

- |                      |                       |
|----------------------|-----------------------|
| 5. Излучение света.  | 7. Преломление света. |
| 6. Поглощение света. | 8. Рассеяние света.   |

3. Закончите определение: потенциал возбуждения – это энергия, ...

9. ...необходимая для перехода электрона на более высокий энергетический уровень.
10. ...необходимая для отрыва электрона от атома.
11. ...необходимая для испускания кванта света.
12. ...сообщаемая атому пламенем горелки.

4. Укажите назначение защитного коллоида в турбидиметрическом анализе.

13. Ускорение образования твердых частиц суспензии.
14. Стабилизация суспензии во времени.
15. Уменьшение растворимости осадка.
16. Повышение растворимости осадка.

5. Рассчитайте оптическую плотность раствора, содержащего 2 мг  $\text{Ni}^{2+}$  в  $500 \text{ см}^3$ , если толщина поглощающего слоя 1 см,  $\epsilon = 1,5 \cdot 10^4$ .

- |           |           |
|-----------|-----------|
| 17. 0,50. | 19. 1,02. |
| 18. 0,35. | 20. 0,15. |

## ВАРИАНТ № 12

1. Укажите диапазон длин волн (нм), в котором применим метод фотоэлектроколориметрии

1. 200 – 400.

3. 400 – 750.

2. 400 – 2500.

4. 200 – 750.

2. В чем состоит назначение анализатора в поляриметре?

5. Измерение угла вращения плоскости поляризации.

6. Монохроматизация света.

7. Получение поляризованного света.

8. Вращение плоскости поляризации света.

3. На каком физическом явлении основан метод рефрактометрии?

9. Рассеяние света.

11. Преломление света.

10. Дисперсия света.

12. Отражение света.

4. Укажите формулу для расчета угла вращения плоскости поляризации света.

$$13. [\alpha]_D^{20} = \alpha \cdot \lambda \cdot c.$$

$$15. \alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot \lambda \cdot c.$$

$$14. [\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot \lambda \cdot c}{100}.$$

$$16. \alpha = \frac{[\alpha]_D^{20} \cdot \lambda}{c}.$$

5. При анализе минеральной воды методом фотометрия пламени найденная по градуировочному графику концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  составила  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Рассчитайте содержание  $\text{Ca}^{2+}$  (мг) в 1 дм<sup>3</sup> анализируемой воды.

17.  $8 \cdot 10$ .

19.  $5 \cdot 10$ .

18.  $8 \cdot 10^{-1}$ .

20.  $8 \cdot 10^{-2}$ .

## ВАРИАНТ № 13

1. Укажите математическую запись основного закона светопоглощения.

$$1. \lg \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon \cdot l \cdot c.$$

$$3. \lg \frac{I_0}{I_t} = k \cdot l.$$

$$2. \lg \frac{I_t}{I_0} = k \cdot l \cdot c.$$

$$4. \lg \frac{I_t}{I_0} = \varepsilon \cdot l \cdot c.$$

2. На какой зависимости основан количественный рефрактометрический анализ?

$$5. n = f(\lambda).$$

$$7. n = f(\varepsilon).$$

$$6. n = f(c).$$

$$8. c = f(n).$$

3. Плоскости поляризации анализатора и поляризатора перпендикулярны. Каково поле зрения окуляра?

9. Левая половина освещена.      11. Затемненное.

10. Правая половина освещена.      12. Освещенное.

4. Укажите последовательность физических явлений, происходящих в пламени.

13. Возбуждение атомов, термическая диссоциация, излучение света.

14. Испарение растворителя, возбуждение атомов, возгонка.

15. Термическая диссоциация, возбуждение атомов, излучение света.

16. Возгонка, возбуждение атомов, термическая диссоциация.

5. Рассчитайте оптимальную длину поляризметрической трубки (дм) для анализа раствора, содержащего 30 г фруктозы в 200 см<sup>3</sup>, чтобы угол вращения плоскости поляризации света был не менее – 30 °S; удельное вращение фруктозы – 92,4 °.

$$17. 2,0.$$

$$19. 1,0.$$

$$18. 4,0.$$

$$20. 3,0.$$

## ВАРИАНТ № 14

1. Какой прибор характеризуется высокой степенью монохроматизации света?

- |                           |                     |
|---------------------------|---------------------|
| 1. Пламенный фотометр.    | 3. Спектрофотометр. |
| 2. Фотоэлектроколориметр. | 4. Рефрактометр.    |

2. Какова точность измерения угла вращения плоскости поляризации света на поляриметре СУ-4?

- |                               |                               |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 5. $\pm 0,10^\circ\text{S}$ . | 7. $\pm 1,0^\circ\text{S}$ .  |
| 6. $\pm 0,50^\circ\text{S}$ . | 8. $\pm 0,05^\circ\text{S}$ . |

3. Закончите определение: предельный угол падения – это угол, при котором ...

- 9. ...происходит рассеяние света.
- 10. ...наблюдается явление полного внутреннего отражения.
- 11. ...наблюдается явление преломления света.
- 12. ...происходит поглощение света.

4. Укажите наиболее высокотемпературный источник возбуждения атомов.

- |                          |                        |
|--------------------------|------------------------|
| 13. Электрическая дуга.  | 15. Пламя.             |
| 14. Электрическая искра. | 16. Лампа накаливания. |

5. При фотометрическом определении сахаров в растворе, содержащем 5 мг  $\text{Cr}^{3+}$  в  $100\text{ см}^3$ , оптическая плотность раствора  $A = 0,5$  при толщине поглощающего слоя 2 см. Рассчитайте молярный коэффициент светопоглощения раствора.

- |                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| 17. $1,3 \cdot 10^2$ . | 19. $2,6 \cdot 10^2$ . |
| 18. $2,6 \cdot 10^4$ . | 20. $2,6 \cdot 10^3$ . |

## ВАРИАНТ № 15

1. На каком физическом явлении основана фотоэлектроколориметрия?

- |                      |                       |
|----------------------|-----------------------|
| 1. Рассеяние света.  | 3. Преломление света. |
| 2. Поглощение света. | 4. Излучение света.   |

1. Укажите объекты анализа в методе турбидиметрии.

5. Истинные окрашенные растворы.
6. Бесцветные коллоидные растворы.
7. Взвеси, суспензии, эмульсии.
8. Истинные и коллоидные растворы.

3. Какова последовательность физических явлений, происходящих в пламени?

9. Термическая диссоциация, возбуждение атомов, излучение света.
10. Возгонка, возбуждение атомов, термическая диссоциация.
11. Испарение растворителя, возбуждение атомов, возгонка, эмиссия.
12. Возбуждение атомов, термическая диссоциация, излучение света.

4. Каково назначение поляризатора в поляриметре?

13. Измерение угла вращения плоскости поляризации.
14. Монохроматизация света.
15. Получение поляризованного света.
16. Вращение плоскости поляризации света.

5. Рассчитайте минимальную концентрацию  $\text{Fe}^{2+}$  в воде (моль/дм<sup>3</sup>), которую можно установить фотоэлектроколориметрическим методом, если  $A = 0,45$ ;  $l = 5$  см;  $\varepsilon = 2000$ .

- |                           |                           |
|---------------------------|---------------------------|
| 17. $4 \cdot 10^{-8}$ .   | 19. $4,5 \cdot 10^{-7}$ . |
| 18. $4,5 \cdot 10^{-5}$ . | 20. $2 \cdot 10^{-6}$ .   |



## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа основаны на измерении потенциалов, силы тока и других характеристик при взаимодействии анализируемого вещества с электрическим током.

*Электрохимические методы делятся на три группы:*

♦ методы, основанные на электродных реакциях, протекающих в отсутствие тока (потенциометрия);

♦ методы, основанные на электродных реакциях, протекающих под действием тока (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия);

♦ методы, основанные на измерениях без протекания электродной реакции (кондуктометрия – низкочастотное титрование и осциллометрия – высокочастотное титрование).

По приемам применения электрохимические методы классифицируются на *прямые*, основанные на непосредственной зависимости аналитического сигнала от концентрации вещества, и *косвенные* (установление точки эквивалентности при титровании).

Для регистрации аналитического сигнала необходимы два электрода – индикаторный и сравнения. Электрод, потенциал которого зависит от активности определяемых ионов, называется *индикаторным*. Он должен быстро и обратимо реагировать на изменение концентрации определяемых ионов в растворе. Электрод, потенциал которого не зависит от активности определяемых ионов и остается постоянным, называется *электродом сравнения*.

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

### ОСНОВЫ МЕТОДА

Потенциометрический метод основан на измерении электродвижущих сил обратимых гальванических элементов и применяется для определения концентрации ионов в растворе. Зависимость потенциала электрода от активности ионов описывается уравнением Нернста, которое применяют в следующей форме:

$$E = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})},$$

где  $E^{\circ}$  – стандартный электродный потенциал, В; 0,059 – константа, включающая универсальную газовую постоянную ( $R$ ), абсолютную температуру и постоянную Фарадея ( $F$ );  $n$  – число электронов, принимающих участие в электродной реакции;  $a(\text{Ox})$  и  $a(\text{Red})$  – активность окисленной и восстановленной форм вещества соответственно.

Для измерения электродвижущей силы применяют систему двух электродов – индикаторного и электрода сравнения.

### Классификация электродов.

В соответствии с механизмом возникновения или изменения потенциала электроды классифицируются на металлические, электроды II рода и ионоселективные (мембранные) электроды (рис. 22). Металлические электроды делятся на активные I рода и индифферентные:

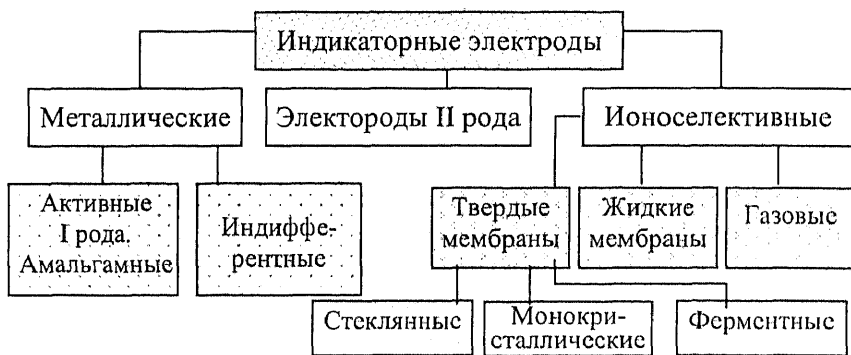


Рис. 22. Классификация индикаторных электродов

*Активные металлические электроды I рода* – это металлическая пластинка или проволока, погруженная в раствор хорошо растворимой соли данного металла. Например, серебряная проволока, погруженная в раствор нитрата серебра. На поверхности электрода возникает двойной электрический слой, и устанавлива-



ется равновесный потенциал  $E$ , который зависит от активности ионов  $\text{Ag}^+$  в растворе:

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}$$

*Металлические индифферентные электроды* не участвуют в электрохимической реакции, а только обеспечивают перенос электронов для окислительно-восстановительной реакции, протекающей в растворе. Такие электроды представляют собой проволоку, пластину или сетку, изготовленную из инертных металлов (платина, золото, палладий), а также графит, погруженные в раствор, содержащий сопряженную редокс-пару. Потенциал такого электрода зависит от активности окисленной и восстановленной форм данной редокс-пары. Например, редокс-потенциал платинового электрода, погруженного в раствор, содержащий  $\text{Fe}^{+3}$  и  $\text{Fe}^{+2}$ :

$$E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{+3}}}{a_{\text{Fe}^{+2}}}.$$

*Электроды II рода* – системы, в которых металл электрода покрыт труднорастворимой солью этого металла и находится в растворе, содержащем хорошо растворимую соль с теми же анионами. Эти электроды обратимы относительно анионов, их потенциал зависит от активности анионов труднорастворимого соединения, входящего в состав электрода. Электроды II рода применяются, как правило, в качестве электродов сравнения (потенциал таких электродов при измерениях остается постоянным).

К электродам II рода относится хлоридсеребряный электрод. Он представляет собой серебряную проволоку, покрытую труднорастворимой солью  $\text{AgCl}$  и погруженную в насыщенный раствор хорошо растворимой соли с одноименным анионом –  $\text{KCl}$  (рис. 23).

Потенциал электрода зависит от активности (концентрации) хлорид-ионов в растворе:

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg \frac{K^{\circ}_{\text{S}(\text{AgCl})}}{a_{\text{Cl}^-}} = K - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-},$$

где  $K_S^0(\text{AgCl})$  – произведение растворимости хлорида серебра;

$$K = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - 0,059 \lg K_{S(\text{AgCl})}.$$

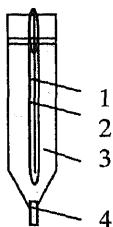


Рис. 23. Хлоридсеребряный электрод:  
1 – серебряная проволока; 2 – AgCl;  
3 – насыщенный раствор KCl; 4 – дренаж (асбестовое волокно)

Потенциал электрода при измерениях остается постоянным и не зависит от состава анализируемого раствора, т. к. внутренний раствор KCl насыщен, и концентрация  $\text{Cl}^-$  не изменяется. Если внутренний раствор KCl ненасыщен, электрод применяется как индикаторный для определения концентрации  $\text{Cl}^-$ .

*Ионоселективные электроды (ИСЭ)* – сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциал которых линейно зависит от  $\lg a$  определяемого иона в растворе. Важнейшей составной частью ИСЭ является полупроницаемая мембрана, способная пропускать только определенные ионы. Мембраны изготавливаются из специальных сортов стекла, монокристаллов, органических полимеров, пленок ферментов, жидких ионообменников. На границе мембрана – раствор устанавливается равновесие обмена ионами и возникает разность потенциалов. Потенциал ИСЭ зависит от активности определяемого иона в анализируемом растворе  $a_1$  и во внутреннем растворе электрода  $a_2$ :

$$E_{\text{ИСЭ}} = E_{\text{ИСЭ}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_1}{a_2}.$$

Наибольшее применение находит *стеклянный электрод*, селективный на  $\text{H}^+$  (рН–стеклянный электрод). Он представляет собой тонкостенный стеклянный шарик (рис. 24), заполненный стандартным  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  раствором HCl или буферным раствором. Внутренний электрод – серебряная проволока, покрытая

труднорастворимой солью  $\text{AgCl}$ . Устройство закрыто защитной трубкой. Мембрана изготовлена из алюмосиликатного стекла с массовой долей до 22 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 72 %  $\text{SiO}_2$  и 6 %  $\text{CaO}$ .

Высокое содержание  $\text{Na}^+$  в мембране способствует обмену ионами  $\text{Na}^+$  мембраны и  $\text{H}^+$  из раствора; на поверхности электрода устанавливается равновесие. Потенциал стеклянного электрода зависит от активности (концентрации) ионов  $\text{H}^+$  в растворе:

$$E = K + 0,059 \lg [\text{H}^+] = K - 0,059 \text{pH} ,$$

где  $K$  – константа, зависящая от сорта стекла и устройства электрода.

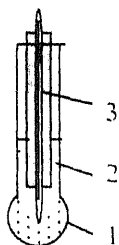


Рис. 24. Стеклянный электрод: 1 – мембрана; 2 – стандартный раствор  $\text{HCl}$ ; 3 – хлоридсеребряный электрод

Преимущества рН-стеклянного электрода: электрохимическое равновесие устанавливается мгновенно; не адсорбирует поверхностно-активные вещества; применим в широком диапазоне рН; отсутствует влияние окислителей и восстановителей на работу электрода. Недостатки электрода: не рекомендуется применение при  $\text{pH} > 10$  (нарушаются функции электрода), в присутствии плавиковой кислоты (стекло растворяется), кроме того, такой электрод весьма хрупок, что создает известные затруднения при его использовании.

С другим составом стекла электроды селективны на другие ионы. Например, в аналитической практике применяются  $\text{pNa}$ ,  $\text{pK}^+$ ,  $\text{pLi}^+$ ,  $\text{pAg}^+$ ,  $\text{pCa}^{2+}$ ,  $\text{pMg}^{2+}$ ,  $\text{pBa}^{2+}$ ,  $\text{pNH}_4^+$ ,  $\text{pNO}_3^-$ ,  $\text{pCl}^-$  стеклянные электроды.

По способу выполнения и расчета результатов анализа различают *прямую потенциометрию (ионометрию)* и *косвенную (потенциометрическое титрование)*.

*Прямая потенциометрия* основана на непосредственном применении уравнения Нернста для определения активности или концентрации ионов по экспериментально измеренному потенциалу электрода.

Концентрацию определяемых ионов находят одним из методов количественного анализа:

- ♦ метод градуировки электрода по растворам с точно известной концентрацией определяемых ионов (буферные растворы);

- ♦ метод градуировочного графика  $E = f(pC)$ ; график строят при постоянной ионной силе раствора в присутствии индифферентных электролитов;

- ♦ метод добавок (анализ сложных по составу или сильно разбавленных растворов).

В ионометрии в качестве индикаторных применяют, как правило, мембранные ионоселективные электроды, потенциал которых зависит от концентрации определенного вида ионов. Электродами сравнения служат насыщенные электроды II рода.

*Потенциометрическое титрование* относится к косвенным методам анализа, основано на установлении точки эквивалентности по резкому изменению потенциала индикаторного электрода при титровании. Титрант добавляют точно известными порциями и записывают показания прибора ( $E$ ). По результатам титрования строят интегральную и (или) дифференциальную кривые титрования (рис. 25). По графикам находят точку эквивалентности и выполняют расчет.

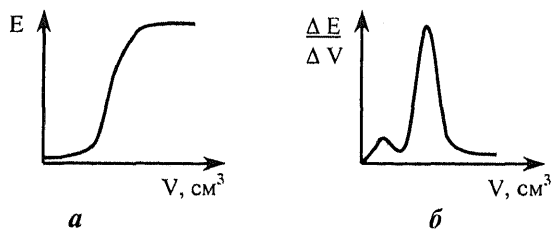


Рис. 25. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые титрования смеси двух веществ

Выбор индикаторных электродов зависит от природы определяемых ионов и типа химической реакции. В методе косвенной потенциометрии применяют реакции кислотно-основного и окислительно-восстановительного взаимодействия, комплексообразования и осаждения. В табл. 25 приведены некоторые варианты выбора электродов при потенциометрическом титровании. В качестве электродов сравнения, как правило, применяют насыщенные электроды II рода.

Таблица 25

Варианты потенциометрического титрования

Тип реакции	Измеряемая величина	Электроды		Определяемые вещества
		Индикаторный	Сравнения	
Прототитриметрия	pH	pH-стеклянный, хингидронный	Насыщенные электроды II рода (хлоридсеребряный, каломельный)	Кислоты, основания, соли
Редоксиметрия	E	Индифферентные I рода (платиновый)		Окислители, восстановители
Комплексонометрия	pMe	Me-селективные		$Me^{n+}$ ; $n > 1$
Осаждение	pAg, pCl, pI, pBr	Ионоселективные; ненасыщенные II рода; серебряный		Ионы, образующие осадки

**Установка для титрования.** Для потенциометрического титрования необходимы индикаторный электрод, электрод сравнения, прибор для измерения разности потенциалов между ними, ячейка, бюретка с раствором титранта (рис. 26).

**Электроды для измерения pH.** В качестве индикаторного применяют *стеклянный электрод*, который относится к мембранным ионоселективным электродам.



Мембрана электрода изготовлена из тонкого стекла, поэтому при работе следует проявлять осторожность!

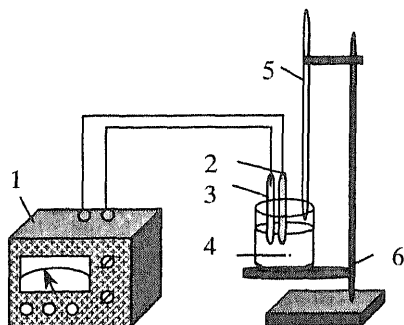


Рис. 26. Установка для потенциометрического титрования: 1 – рН-метр; 2 – стеклянный электрод; 3 – электрод сравнения (хлоридсеребряный); 4 – ячейка с раствором; 5 – бюретка; 6 – штатив

Для измерения потенциала индикаторного электрода необходим стандартный (электрод сравнения). В качестве электрода сравнения применяют *хлоридсеребряный*, который относится к электродам II рода.

**Устройство рН-метра-милливольтметра рН-340.** Прибор предназначен для измерения рН, рNa, рNO<sub>3</sub> и Е.

Все рукоятки управления прибора выведены на наклонную лицевую панель (рис. 27), где находится шкала измерительного прибора 1. Шкала прибора проградуирована в единицах рН и мВ. При измерении рН переключатель «Род работ» 2 включают в соответствующее положение. Для повышения точности измерений прибор имеет несколько диапазонов измерения рН: (–1)–2; 2–5; 5–8; 8–11 и 11–14. Для их переключения служит рукоятка 3 «Предел измерения». Термокомпенсатор 4 позволяет устанавливать температуру с помощью рукоятки или автоматически.

В нижней части лицевой панели находятся переключатели для настройки прибора. Переключателем 6 «Размах» при настройке прибора изменяют размах шкалы и проводят измерения на узком или широком диапазонах рН. Рукояткой 7 включают прибор в сеть, о чем сигнализирует индикаторная лампа 5. Переключателями 8 и 9 настраивают прибор по буферным растворам.

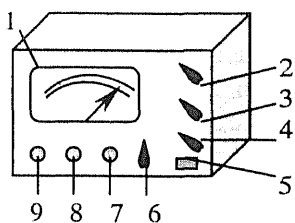


Рис. 27. Внешний вид рН-метра милли-  
вольтметра рН-340: 1– регистрирующий  
прибор; 2 – переключатель «Род работ» (Е  
или рН); 3 – переключатель «Предел изме-  
рения»; 4 – рукоятка термокомпенсатора;  
5 – индикаторная лампа; 6 – переключатель  
размаха шкалы; 7 – рукоятка включе-  
ния прибора в сеть; 8 и 9 – рукоятки на-  
стройки прибора

#### *Подготовка прибора к работе.*

- ◆ Прибор включают в сеть с помощью шнура и рукоятки 7, при этом должна загореться индикаторная лампа 5.
- ☞ Перед началом работы прибор прогревают 15 мин.
- ◆ Устанавливают компенсатор температуры 4 на соответствующее значение.
- ◆ Помещают электроды в ячейку с анализируемым раствором.
- ◆ Переключатель «Род работ» 2 устанавливают в положение «рН».
- ◆ Переключатель «Предел измерения» 3 устанавливают на требуемый диапазон.

### Лабораторная работа № 52

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ HCl В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Определение основано на титровании водного раствора хлороводородной кислоты с потенциометрической индикацией точки эквивалентности.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить навыки потенциометрического титрования сильных кислот.

#### Приборы, посуда и реактивы

Потенциометр, работающий в режиме рН, или рН-метр.  
Стеклянный и хлоридсеребряный электроды.  
Химический стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Мерная пипетка вместимостью 10 см<sup>3</sup>.

Колба для титрования вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Фиксальный раствор хлористоводородной кислоты с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор метилового оранжевого с массовой долей 0,1 %.

### Порядок выполнения работы

Перед выполнением анализа необходимо изучить установку для титрования и порядок работы на приборе.

Анализ состоит из двух частей – установки титра рабочего раствора NaOH и определения HCl в исследуемом растворе. Раствор титранта NaOH неустойчив при хранении, т. к. поглощает из воздуха диоксид углерода. Вследствие этого титр раствора изменяется, поэтому его необходимо установить по титрованному (фиксальному) раствору HCl.

**Установка титра рабочего раствора NaOH.** Бюретку заполняют рабочим раствором NaOH, удаляют воздух из нижней части бюретки. Пипеткой отбирают 10,00 см<sup>3</sup> фиксального раствора HCl, переносят в колбу для титрования, добавляют несколько капель метилового оранжевого и титруют раствором NaOH до изменения окраски индикатора. Титрование выполняют 2–3 раза, вычисляют средний объем титранта.

Рассчитывают концентрацию и титр раствора щелочи:

$$c(1/1\text{NaOH}) = \frac{c(1/1\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})};$$

$$T(1/1\text{NaOH}) = \frac{c(1/1\text{NaOH}) \cdot M(1/1\text{NaOH})}{1000}.$$

**Определение HCl в растворе.** Бюретку заполняют титрованным раствором NaOH. В потенциометрическую ячейку помещают пробу анализируемого раствора HCl, в раствор опускают два электрода – стеклянный и хлоридсеребряный. "Носик" бюретки направляют в ячейку так, чтобы титрант попадал строго в титруемый раствор.



Настраивают прибор: переключатель «Род работ» 2 должен находиться в положении рН (рис. 27), переключатель температуры 4 – на значении, соответствующем температуре раствора.

Для установки скачка электродного потенциала первое титрование выполняют ориентировочно. Значения рН измеряют по нижней шкале 1 в широком диапазоне измерения от –1 до 14, переключатель «Размах» 6 устанавливают в положение 15 рН.

Титрант добавляют по 1 см<sup>3</sup>. После каждой добавленной порции титранта раствор тщательно перемешивают и записывают рН по шкале прибора. Титрование продолжают до щелочной реакции титруемого раствора и постоянства рН. Результаты измерений записывают в таблицу.

Номер опыта	Объем раствора щелочи, см <sup>3</sup>	рН

По результатам измерений строят интегральную кривую титрования в координатах  $\text{pH} = f(V)$  для установления скачка потенциала и ориентировочного определения точки эквивалентности.

Для определения объема титранта, затраченного на достижение точки эквивалентности, проводят точное титрование. Переключатель «Размах» 6 устанавливают в положение 3 рН для измерения рН в узком диапазоне, при этом пользуются переключателем «Предел измерения» 3 (рис. 27).



После смены раствора электроды следует ополаскивать дистиллированной водой.

Вторую порцию анализируемого раствора НСl помещают в ячейку и титруют вблизи скачка потенциала (по 0,5 см<sup>3</sup> по обе стороны от точки эквивалентности на интегральной кривой титрования). Раствор титранта добавляют по 0,10 см<sup>3</sup>. Результаты измерений записывают в таблицу.

Номер опыта	Объем раствора щелочи, см <sup>3</sup>	рН	$\Delta \text{pH} / \Delta V$

Рассчитывают отношение  $\Delta \text{pH} / \Delta V$ , где  $\Delta \text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1$  – разность pH между двумя измерениями;  $\Delta V = V_2 - V_1$  – разность объемов титранта, соответствующих значениям  $\text{pH}_2$  и  $\text{pH}_1$ . По результатам измерений строят дифференциальную кривую титрования в координатах  $\Delta \text{pH} / \Delta V = f(V)$ . Находят объем раствора NaOH, затраченный на титрование анализируемого раствора.

**Расчет.** Рассчитывают массу HCl (мг) по закону эквивалентов:

$$m(\text{HCl}) = c(1/1\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(1/1\text{HCl}).$$

Вычисляют относительную погрешность определения HCl.



После окончания работы электроды нельзя оставлять в щелочном растворе. Ячейку следует заполнить дистиллированной водой!

### Лабораторная работа № 53

#### ИЗМЕРЕНИЕ pH СИРОПА И МЕЛАССЫ

Определение реакции среды продуктов сахарного производства основано на непосредственном измерении pH неразбавленного сиропа или разбавленной дистиллированной водой в соотношении 1:1 мелассы.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить методику прямого потенциометрического определения pH продуктов сахарного производства.

#### Приборы, посуда и реактивы

Потенциометр, работающий в режиме pH, или pH-метр.

Стекланный и хлоридсеребряный электроды.

Технические весы 3-го класса точности.

Химический стакан (ячейка) вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Фталатный буферный раствор, pH = 4,01.

Фосфатный буферный раствор, pH = 6,80.

Боратный буферный раствор, pH = 9,18.

## Порядок выполнения работы

Сироп и меласса имеют слабокислую (близкую к нейтральной) или слабощелочную реакцию среды.

**Настройка прибора по буферным растворам.** Для точного измерения pH предварительно настраивают pH-метр по буферным растворам.

Настройку прибора проводят в следующем порядке:

- ◆ включают прибор, подключают к нему электроды;
- ◆ в потенциометрическую ячейку помещают буферный раствор, например с pH 6,80;
- ◆ электроды погружают в раствор;
- ◆ устанавливают компенсатор температуры 4 (рис. 27) на соответствующее значение;
- ◆ переключатель «Род работ» 2 включают на режим измерения pH;
- ◆ переключателем 3 «Предел измерений» настраивают прибор на диапазон pH 5 – 8;
- ◆ рукояткой 9 «Настройка по буферному раствору» устанавливают стрелку прибора на значение 6,80 по верхней шкале;
- ◆ показания прибора контролируют по двум другим буферным растворам, переключая предел измерения на соответствующий диапазон и пользуясь при необходимости переключателем 8 регулировки размаха шкалы.

При такой настройке прибора по буферным растворам, pH которых близки к анализируемому раствору, нет необходимости строить градуировочный график для стеклянного электрода.

**Анализ.** Сироп помещают в ячейку, погружают электроды и по верхней шкале прибора измеряют pH. Мелассу разбавляют свежeproкипяченной дистиллированной водой (20 °C) в соотношении 1:1. Разбавленный раствор мелассы помещают в ячейку и измеряют pH.



Сиропы, меласса и другие густые продукты образуют на мембране стеклянного электрода трудносмываемый слой осадка. Поэтому после измерений электроды следует несколько раз промыть дистиллированной водой.

## Лабораторная работа № 54

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ ХЛЕБА

Анализ основан на потенциометрическом определении кислотности хлеба и хлебобулочных изделий косвенным методом.

**Ц е л ь р а б о т ы:** овладеть навыками потенциометрического титрования по кислотно-основному механизму и определить кислотность хлеба.

#### Приборы, посуда и реактивы

Потенциометр, работающий в режиме рН, или рН-метр.

Стеклянный и хлоридсеребряный электроды.

Технические весы 3-го класса точности.

Химический стакан (ячейка) вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Мерные пипетки вместимостью 20 и 50 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Мерный цилиндр вместимостью 250 см<sup>3</sup>.

Химический стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>.

Коническая колба с шлифованной пробкой вместимостью 250–300 см<sup>3</sup>.

Воронка диаметром 9 см.

Стеклянная палочка с наконечником.

Титрованный раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

Марля.

#### Порядок выполнения работы

**Пробоподготовка.** Массу навески ( $25 \pm 0,01$ ) г мякиша хлеба взвешивают на технических весах, количественно переносят в коническую колбу, добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и растирают стеклянной палочкой до однородной массы. К полученной смеси приливают 250 см<sup>3</sup> воды, колбу закрывают пробкой, встряхивают 2 мин и выдерживают 10 мин. Повторяют встряхивание и вновь отстаивают 10 мин. Верхний слой жидко-

264

сти сливают и фильтруют через марлю в сухой химический стакан. Пипеткой помещают 20,00 см<sup>3</sup> фильтрата в потенциометрическую ячейку.

**Анализ.** Бюретку заполняют титрованным раствором NaOH. В ячейку с анализируемым экстрактом помещают систему электродов и проводят ориентировочное титрование, добавляя титрант по 1,00 см<sup>3</sup>. По резкому изменению pH устанавливают скачок. Точное титрование экстракта выполняют в тех же условиях, добавляя титрант в области скачка по 0,10 см<sup>3</sup>.

По полученным данным строят интегральную  $pH = f(V_T)$  и дифференциальную  $\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f(V_T)$  кривые титрования. По дифференциальной кривой находят объем титранта, затраченный на титрование.

**Расчет.** Кислотность хлеба (К, град) рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{c(1/NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot V_0 \cdot 100}{V_{II} \cdot m},$$

где  $c(1/NaOH)$  – концентрация титранта, моль/дм<sup>3</sup>;  $V(NaOH)$  – объем титранта, затраченный на титрование, см<sup>3</sup>;  $V_0$  – объем экстракта с учетом добавленной воды, см<sup>3</sup>;  $V_{II}$  – объем пробы, взятой для анализа, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески хлеба, г; 100 – коэффициент пересчета на 100 г продукта.

#### Лабораторная работа № 55

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ ЯЧМЕНЯ И ДРУГИХ ЗЕРНОВЫХ

Зрелый ячмень имеет слабокислую реакцию, которая обусловлена присутствием гидрофосфатов, а также органических кислот (молочной, муравьиной). Титруемую кислотность выражают в градусах: 1 градус кислотности соответствует 1 см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> раствору гидроксида натрия, пошедшего на нейтрализацию кислот, содержащихся в 100 г зерна. Кислотность качественного ячменя составляет 1,8–2,5 град.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить навыки потенциометрического титрования по кислотно-основному механизму и определить кислотность зерна.

### Приборы, посуда и реактивы

Потенциометр, работающий в режиме рН, или рН-метр.

Стеклянный и хлоридсеребряный электроды.

Технические весы 3-го класса точности.

Лабораторная мельница.

Сито.

Химический стакан (ячейка) вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Титрованный раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

### Порядок выполнения работы

**Пробоподготовка.** Взвешивают (50±0,01) г ячменя, размалывают на лабораторной мельнице и просеивают через сито. Взвешивают (5±0,01) г муки, навеску переносят в ячейку, добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Смесь перемешивают до исчезновения комочков.

**Анализ.** В ячейку с подготовленной смесью погружают электроды и при постоянном перемешивании титруют раствором NaOH до резкого изменения рН и последующего незначительного изменения аналитического сигнала.

По результатам титрования строят интегральную  $\text{pH} = f(V_T)$  и дифференциальную  $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} = f(V_T)$  кривые титрования. По дифференциальной кривой находят объем титранта, затраченный на титрование.

**Расчет.** Кислотность ячменя (К, град) рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{c(1/1\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 100}{m},$$

где  $c(1/1\text{NaOH})$  – концентрация титранта, моль/дм<sup>3</sup>;  $V(\text{NaOH})$  – объем титранта, затраченный на титрование, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески муки, г; 100 – коэффициент пересчета на 100 г зерна.

## Лабораторная работа № 56

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТРУЕМОЙ КИСЛОТНОСТИ ПИВА

Кислотность темного пива, обусловленную присутствием органических кислот и кислых солей (фосфаты, карбонаты), определяют потенциометрическим титрованием раствором щелочи.

**Ц е л ь р а б о т ы:** овладеть навыками потенциометрического титрования по кислотно-основному механизму и определить кислотность пива.

#### Приборы, посуда и реактивы

Установка для потенциометрического титрования со стеклянным и хлоридсеребряным электродами.

Химический стакан (ячейка) вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Воронка диаметром 3 см.

Мерная пипетка вместимостью 20 см<sup>3</sup>.

Титрованный раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

#### Порядок выполнения работы

**Пробоподготовка.** Анализируемое пиво нагревают и при перемешивании освобождают от диоксида углерода.

**Анализ.** Бюретку заполняют титрованным раствором NaOH. В электролитическую ячейку пипеткой отбирают 20 см<sup>3</sup> подготовленного пива. В ячейку погружают систему электродов и при постоянном перемешивании титруют раствором NaOH. Сначала выполняют ориентировочное титрование, по результатам строят интегральную кривую  $\text{pH} = f(V_{\text{T}})$ , затем проводят точное титро-

вание и строят дифференциальную кривую  $\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f(V_t)$ . По дифференциальной кривой находят объем титранта, израсходованный на титрование.

**Расчет.** Кислотность пива ( $K$ , см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> раствора NaOH на 100 см<sup>3</sup> пива) рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{c(1/1NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot 100}{V_{\Pi}},$$

где  $c(1/1NaOH)$  – концентрация титранта, моль/дм<sup>3</sup>;  $V(NaOH)$  – объем титранта, затраченный на титрование, см<sup>3</sup>;  $V_{\Pi}$  – объем пробы пива, см<sup>3</sup>; 100 – коэффициент пересчета на 100 см<sup>3</sup> пива.

### Лабораторная работа № 57

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Определение основано на потенциометрическом титровании кислых солей, содержащихся в молоке, сливках, йогурте, кефире и других молочных продуктах.

**Ц е л ь р а б о т ы:** овладеть навыками потенциометрического титрования по кислотно-основному механизму и определить кислотность молока, сливок, йогурта, кефира.

#### Приборы, посуда и реактивы.

Установка для потенциометрического титрования со стеклянным и хлоридсеребряным электродами.  
Химический стакан (ячейка) вместимостью 50 см<sup>3</sup>.  
Бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>.  
Воронка диаметром 3 см.  
Мерная пипетка вместимостью 10 см<sup>3</sup>.  
Мерный цилиндр вместимостью 25 см<sup>3</sup>.  
Титрованный раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.



## Порядок выполнения работы

**Анализ.** В электролитическую ячейку пипеткой помещают 10,00 см<sup>3</sup> молочного продукта, добавляют 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, погружают электроды и титруют при постоянном перемешивании раствора до резкого изменения рН с последующим незначительным изменением аналитического сигнала. По результатам титрования строят интегральную  $\text{pH} = f(V_t)$  и дифференциальную  $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} = f(V_t)$  кривые титрования. По дифференциальной кривой находят израсходованный объем титранта.

**Расчет.** Кислотность молока, кефира, йогурта, сливок (К, градусы Тернера) рассчитывают по формуле:

$$K = 10 \cdot V,$$

где  $V(\text{NaOH})$  – объем титранта, затраченный на титрование, см<sup>3</sup>;  
10 – коэффициент пересчета на 100 см<sup>3</sup> молочного продукта.

## Лабораторная работа № 58

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТОВ И НИТРАТОВ В МЯСНЫХ ПРОДУКТАХ

При посоле мяса традиционно применяют в небольших дозах нитриты натрия или калия, которые обуславливают цвет, вкус и аромат мясных изделий, ингибируют рост микрофлоры и образование токсинов в мясопродуктах. В свиных колбасах, беконах, окороках содержание нитратов составляет 8–40 мг %, нитритов – 1–9 мг %.

**Ц е л ь р а б о т ы:** определить содержание нитритов и нитратов в продуктах мясного производства (колбаса, ветчина, окорок, шейка) методом прямой потенциометрии с применением ионоселективного электрода.

## Приборы, посуда и реактивы

Иономер И–130.

Ионоселективный электрод на  $\text{NO}_3^-$ -ионы.

Хлоридсеребряный электрод сравнения.  
Аналитические весы 2-го класса точности.  
Технические весы 3-го класса точности.  
Химические стаканы (ячейки) вместимостью  $50\text{ см}^3$  — 5 шт.  
Мерные колбы вместимостью  $100\text{ см}^3$  и  $1\text{ дм}^3$  — по 1 шт.  
Мерные пипетки вместимостью 5; 10 и  $50\text{ см}^3$  — по 1 шт.  
Мерный цилиндр вместимостью  $100\text{ см}^3$ .  
Конические колбы вместимостью  $250\text{ см}^3$  — 2 шт.  
Воронка диаметром 9 см.  
Нитрат калия, ч.д.а.  
Раствор сульфата цинка с массовой долей 0,45 %.  
Раствор сульфата калия с молярной концентрацией эквивалента  $1,0000\text{ моль/дм}^3$ .  
Титрованный раствор гидроксида натрия с концентрацией  $0,1000\text{ моль/дм}^3$ .  
Раствор персульфата аммония с массовой долей 8,0 %.  
Фильтровальная бумага.

#### Порядок выполнения работы

**Построение градуировочного графика.** Массу навески нитрата калия ( $10,1 \pm 0,0002$ ) г взвешивают на аналитических весах, количественно переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, доводят до метки. Получают раствор нитрата калия с концентрацией  $1,0 \cdot 10^{-1}\text{ моль/дм}^3$  ( $p\text{NO}_3 = 1,0$ ). Из стандартного раствора методом последовательного разбавления готовят серию растворов нитрата калия с концентрациями  $1,0 \cdot 10^{-2}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-4}$  и  $1,0 \cdot 10^{-5}\text{ моль/дм}^3$ ;  $p\text{NO}_3$  этих растворов равны соответственно 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0.

В 5 химических стаканов пипеткой отбирают по  $50,00\text{ см}^3$  стандартных растворов нитрата калия, в каждый стакан добавляют по  $1,00\text{ см}^3$  раствора сульфата калия. Поочередно в каждый стакан погружают электроды, и измеряют ЭДС (Е, мВ).



Перед началом измерений электроды следует несколько раз промыть дистиллированной водой.

Измерения выполняют, переходя от разбавленных растворов к более концентрированным. По полученным результатам строят градуировочный график, откладывая по оси ординат Е, мВ, по оси абсцисс – соответствующие значения  $pNO_3$ .

**Пробоподготовка.** В коническую колбу помещают массу навески измельченного мясoproдукта  $[(10-20) \pm 0,01]$  г, взвешенную на технических весах. В колбу добавляют 100 см<sup>3</sup> теплой (50–60 °С) дистиллированной воды и экстрагируют нитраты в течение 30 мин при непрерывном перемешивании. Содержимое колбы охлаждают под струей водопроводной воды до 20 °С и фильтруют в коническую колбу. В полученном фильтрате осаждают белки, для этого добавляют 2,50 см<sup>3</sup> раствора NaOH и 10,00 см<sup>3</sup> раствора сульфата цинка. Колбу нагревают на водяной бане при температуре кипения в течение 5 мин, охлаждают под струей водопроводной воды до 20 °С, раствор фильтруют через бумажный фильтр. Фильтрат и воду после промывания осадка белков собирают в мерную колбу вместимостью 100,0 см<sup>3</sup> и доводят до метки раствором сульфата калия.

**Анализ.** В прозрачном фильтрате измеряют ЭДС, по полученной величине находят по градуировочному графику  $pNO_3$  и начальную концентрацию нитратов в анализируемом экстракте.

Для определения нитритов их окисляют персульфатом натрия до нитратов. К 25,00 см<sup>3</sup> фильтрата добавляют 0,50 см<sup>3</sup> раствора персульфата аммония, энергично перемешивают и через 5 мин измеряют ЭДС, по градуировочному графику находят концентрацию нитратов после окисления нитритов.

Разность между суммарным содержанием и начальной концентрацией нитратов равна концентрации нитритов в анализируемом растворе.

**Расчет.** Содержание нитратов ( $\omega_1$ , мг %) в мясoproдукте находят по формуле:

$$\omega_1 = \frac{c \cdot M(NO_3^-) \cdot V \cdot 100}{m},$$

где  $M(NO_3^-)$  – молярная масса нитратов, г/моль;  $c$  – концентрация нитратов до окисления, найденная по градуировочному графику, моль/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем фильтрата (вместимость мерной колбы), см<sup>3</sup>;

$m$  – масса навески измельченного мясного продукта, г; 100 – коэффициент пересчета на 100 г продукта.

Содержание нитритов ( $\omega_2$ , мг %) находят по формуле:

$$\omega_2 = \frac{(c_1 - c) \cdot M(\text{NO}_2^-) \cdot V \cdot 100}{m},$$

где  $M(\text{NO}_2^-)$  – молярная масса нитритов, г/моль;  $c$  – концентрация нитратов до окисления, найденная по градуировочному графику, моль/дм<sup>3</sup>;  $c_1$  – концентрация нитратов после окисления, найденная по градуировочному графику, моль/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем фильтрата (вместимость мерной колбы), см<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески измельченного мясного продукта, г; 100 – коэффициент пересчета на 100 г продукта.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. На чем основаны потенциометрические методы анализа?
2. Какое уравнение описывает взаимосвязь между потенциалом и концентрацией компонента в растворе?
3. В чем сущность метода прямой потенциометрии?
4. На чем основан метод потенциометрического титрования?
5. Как классифицируются электроды по их назначению?
6. Какова классификация индикаторных электродов по механизму возникновения электродного потенциала?
7. В чем состоит принцип выбора индикаторного электрода?
8. Каково устройство и принцип действия стеклянного электрода?
9. Каково устройство и принцип действия хлоридсеребряного электрода?
10. Каковы типы кривых титрования в потенциометрии?
11. Как находят точку эквивалентности по кривым титрования?
12. Как выполняют расчет по результатам титрования?
13. В чем особенность пробоподготовки и анализа пищевых продуктов методом косвенной потенциометрии?
14. В чем особенность пробоподготовки и анализа пищевых продуктов методом ионометрии?

# ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

## ОСНОВЫ МЕТОДА

*Вольтамперометрия* – группа методов, основанных на процессах электрохимического окисления или восстановления определяемого вещества, протекающих на микроэлектроде и обуславливающих возникновение диффузионного тока. Методы основаны на изучении вольтамперных кривых (вольтамперограмм), отражающих зависимость силы тока от приложенного напряжения:  $I = f(E)$ . Вольтамперограммы позволяют одновременно получить информацию о качественном и количественном составе анализируемого раствора, а также о характере электродного процесса.

В методах вольтамперометрии применяют двух- или трех-электродные ячейки. Индикаторные электроды – рабочие поляризуемые электроды, на которых протекают процессы электроокисления или электровосстановления вещества; электроды сравнения – электроды II рода (насыщенные хлоридсеребряный или каломельный).

Если в качестве рабочего поляризуемого электрода применяют ртутный капаящий с постоянно обновляющейся поверхностью, а электродом сравнения служит слой ртути на дне ячейки, то метод называется *полярографией*.

В современной вольтамперометрии применяют любые индикаторные электроды (вращающийся или стационарный платиновый или графитовый, стационарный ртутный), кроме капающего ртутного электрода.

Для проведения вольтамперного анализа к системе электродов прикладывают напряжение от внешнего источника тока. Изменяя напряжение, изучают зависимость силы диффузионного тока от приложенной разности потенциалов, которая описывается вольтамперограммой (рис. 28, а). График имеет форму волны и состоит из трех участков. Участок I – от начала регистрации аналитического сигнала до начала электрохимической реакции, через ячейку проходит остаточный ток ( $I=10^{-7}$  А). Участок II – резкое увеличение тока за счет электрохимической реакции. Электроактивное вещество (деполяризатор) разряжается на микро-

электроде, вследствие чего концентрация деполяризатора в приэлектродном слое уменьшается. Ток поддерживается диффузией деполяризатора из объема раствора в приэлектродный слой. Поэтому ток называется *диффузионным*. Участок III – диффузионный ток, достигнув предельного значения, остается практически постоянным, электрохимическая реакция завершена.

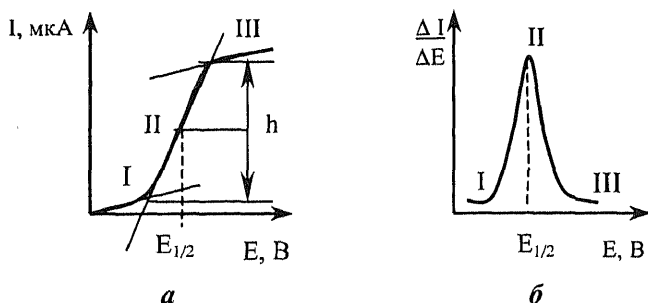


Рис. 28. Вольтамперограммы: а – интегральная; б – дифференциальная

Для обеспечения достаточно высокой электропроводности раствора и предотвращения недиффузионных процессов (например, миграции ионов) в раствор добавляют фоновый (индифферентный) электролит, обычно это раствор соли щелочного или щелочноземельного металла.

*Требования к фоновому электролиту:*

- ◆ его концентрация должна в несколько раз превышать концентрацию деполяризатора;
- ◆ не должен окисляться или восстанавливаться при потенциале, при котором протекает электродная реакция.

Качественной характеристикой электроактивного вещества является потенциал полуволны ( $E_{1/2}$ ), который находят графически по интегральной вольтамперограмме (метод трех касательных, рис. 28, а) или дифференциальной (перпендикуляр из середины пика на ось абсцисс, рис. 28, б).

Количественные определения основаны на пропорциональной зависимости между силой предельного диффузионного тока  $I$  (мкА) и концентрацией деполяризатора ( $c$ ):

$$I = K \cdot c,$$

где  $K$  – константа, зависящая от природы определяемого иона и среды, температуры и характеристик электрода.

Количественной характеристикой деполяризатора является высота волны ( $h$ ), которую измеряют непосредственно по вольт-амперограмме методом касательных (рис. 28, а). Значение  $h$  соответствует высоте волны, вызванной током диффузии деполяризатора.

Методы количественного анализа:

- ♦ метод градуировочного графика, который описывает зависимость высоты волны от концентрации  $h = f(c)$ ;
- ♦ метод стандартных растворов;
- ♦ метод добавок.

*Амперометрическое титрование* основано на зависимости диффузионного тока от объема добавляемого титранта.

Метод амперометрического титрования более универсален, чем прямая вольтамперометрия, так как определяемое вещество не обязательно должно быть электроактивным. Важной отличительной особенностью амперометрического титрования по сравнению с другими методами вольтамперометрии (обязательна электроактивность определяемого вещества) является необходимость окисления или восстановления на электроде хотя бы одного из двух участников реакции или продукта их взаимодействия.

Взаимосвязь между вольтамперными кривыми и зависимостью предельного тока от объема титранта представлена на рис. 29. Определяемое вещество окисляется или восстанавливается на микроэлектроде: чем выше концентрация деполяризатора, тем больше величина предельного диффузионного тока и высота волны (рис. 29, а).

Если титровать деполяризатор при постоянном потенциале индикаторного электрода  $E'$ , соответствующем предельному диффузионному току, и построить график зависимости величины диффузионного тока от объема титранта, то получится кривая амперометрического титрования (рис. 29, б). Она состоит из двух линейных участков, пересечение которых соответствует точке эквивалентности.

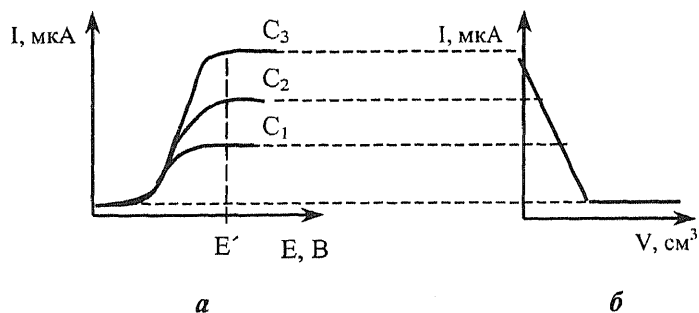


Рис. 29. Вольтамперограмма (а) и кривая амперометрического титрования (б) электроактивного вещества с концентрацией  $C_1 < C_2 < C_3$  при потенциале индикаторного электрода  $E'$

*Условия выполнения анализа:*

- ♦ титрование проводят при постоянном потенциале, соответствующем предельному диффузионному току деполаризатора ( $E = \text{const}$ );

- ♦ в раствор добавляют фоновый электролит, концентрацию и природу которого подбирают предварительно;

- ♦ для регистрации аналитического сигнала необходима система двух электродов – рабочего (поляризуемого) микроэлектрода и электрода сравнения (неполяризуемого);

- ♦ скорость перемешивания раствора должна быть постоянной.

*Вид кривой амперометрического титрования* зависит от электрохимической активности определяемого вещества и титранта или продукта их взаимодействия, а также от приложенного потенциала.

- ♦ Если определяемое вещество электроактивно (окисляется или восстанавливается), а титрант индифферентен, то на микроэлектроде сразу возникает ток, который при титровании уменьшается, так как вещество вступает во взаимодействие с титрантом, электродная реакция идет в меньшей степени. По окончании химической реакции ток остается постоянным, поскольку титрант на электроде не разряжается (рис.30, а).



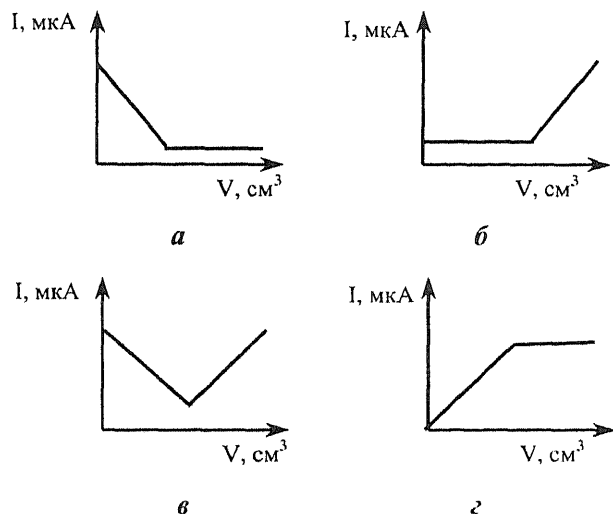


Рис. 30. Кривые амперометрического титрования: электроактивные *a* – определяемое вещество; *б* – титрант; *в* – определяемое вещество и титрант; *г* – продукт реакции

♦ Если определяемое вещество индифферентно и не разряжается на электроде, подбирают электроактивный титрант. До точки эквивалентности титрант расходуется на реакцию с определяемым веществом, сила тока остается постоянной. Избыток титранта разряжается на электроде, поэтому возникает диффузионный ток, который увеличивается с повышением концентрации титранта (рис. 30, *б*).

♦ Если электроактивны и определяемое вещество, и титрант, то при заданном потенциале электрода до точки эквивалентности ток уменьшается вследствие электродной реакции определяемого вещества. После окончания реакции диффузионный ток увеличивается, так как на электроде разряжается титрант (рис. 30, *в*).

♦ Определяемое вещество и титрант индифферентны, но электроактивен продукт их взаимодействия. В начальной точке титрования ток отсутствует. При прибавлении титранта сила

диффузионного тока увеличивается, т.к. образующийся продукт реакции разряжается на электроде. После достижения точки эквивалентности в растворе находятся неактивные вещества, ток остается постоянным (рис. 30, г).

Точку эквивалентности находят по пересечению линейных участков кривой титрования.

**Установка для титрования.** Для амперометрического титрования необходимы индикаторный электрод, электрод сравнения, микроамперметр с чувствительностью  $10^{-7}$  А, электролитическая ячейка, магнитная мешалка, бюретка с раствором титранта (рис. 31). Цепь, состоящая из конденсатора и сопротивления, гасит случайные колебания тока.

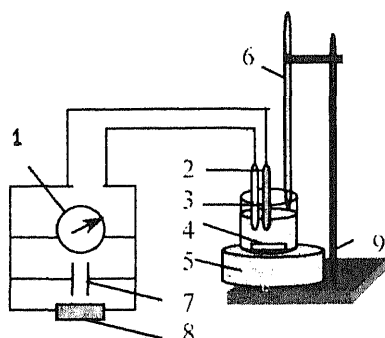


Рис. 31. Установка для амперометрического титрования: 1 – микроамперметр; 2 – платиновый электрод; 3 – электрод сравнения; 4 – ячейка с раствором; 5 – магнитная мешалка; 6 – бюретка с титрантом; 7 – конденсатор; 8 – сопротивление; 9 – штатив

Для амперометрического титрования применяются два электрода: *платиновый электрод* (стационарный или вращающийся с постоянной скоростью) в качестве рабочего (индикаторного) и *хлоридсеребряный* как электрод сравнения. Индикаторный электрод представляет собой платиновую проволоку диаметром 0,1 – 1 мм и длиной до 15 мм, запаянную в стеклянную трубку (точечный платиновый электрод). Устройство и принцип работы хлоридсеребряного электрода описан ранее (с. 253).

*Порядок работы на установке для амперометрического титрования:*

♦ перед началом работы поверхность платинового электрода очищают от органических загрязнений раствором азотной ки-

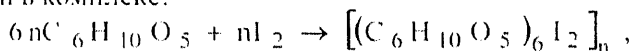
слоты (1:1); электрод погружают в раствор кислоты на 10 мин, затем промывают дистиллированной водой;

- ♦ включают установку в электрическую сеть;
- ♦ заполняют бюретку раствором титранта;
- ♦ в электролитическую ячейку помещают анализируемый раствор, фоновый электролит и погружают систему электродов;
- ♦ устанавливают необходимые для выполнения анализа потенциал и частоту вращения индикаторного электрода;
- ♦ включают магнитную мешалку, обеспечивающую равномерное перемешивание раствора;
- ♦ добавляют титрант определенными порциями и регистрируют показания амперметра.

### Лабораторная работа № 59

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИЛОЗЫ В КРАХМАЛЕ

Амперометрическое определение амилозы в крахмале основано на том, что восстановление иода, связанного в комплексе с амилозой, и свободного иода происходит при разных потенциалах платинового электрода. Амилоза, входящая в состав крахмала, индифферентна. До точки эквивалентности иод связывается амилозой в комплекс:



поэтому при правильно выбранном потенциале восстановление иода не происходит. Однако при появлении в растворе избытка иода он начинает восстанавливаться на индикаторном электроде:



**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить методику амперометрического титрования и определить содержание амилозы в крахмале.

#### Приборы, посуда и реактивы

Установка для амперометрического титрования.

Химический стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Градированные пипетки вместимостью 5 и 10 см<sup>3</sup> – по 1 шт.  
 Мерный цилиндр вместимостью 10 см<sup>3</sup>.  
 Раствор иода,  $c(1/2I_2) = 0,02000$  моль/дм<sup>3</sup>.  
 Раствор иодида калия с концентрацией 0,5 моль/дм<sup>3</sup>.

### Порядок выполнения работы

**Анализ.** Установку для титрования подключают к электрической сети, прогревают в течение 10 мин. Бюретку заполняют титрованным раствором иода.

В ячейку для титрования пипеткой помещают 1,00–3,00 см<sup>3</sup> анализируемого раствора крахмала (по указанию преподавателя), мерным цилиндром добавляют 5 см<sup>3</sup> раствора иодида калия. В ячейку опускают электроды, включают магнитную мешалку.



При перемешивании раствора не должно быть завихрений в приэлектродном слое, скорость перемешивания должна быть постоянной.

Анализируемый раствор титруют раствором иода, добавляя титрант по 0,20 см<sup>3</sup>. Показания амперметра записывают в таблицу.

Номер опыта	Объем титранта, см <sup>3</sup>	Сила тока I, мкА

По экспериментальным данным строят кривую титрования в координатах  $I = f(V_T)$ , вид кривой приведен на рис. 30, б. Точку эквивалентности находят по пересечению двух прямолинейных участков кривой титрования. устанавливают объем раствора иода, затраченный на титрование анализируемого раствора.



После окончания титрования бюретку и ячейку следует заполнить дистиллированной водой, прибор отключить.

**Расчет.** Массовую долю амилозы в крахмале ( $\omega$ , %) рассчитывают по формуле:

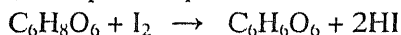
$$\omega = 486 \cdot c(1/2 I_2) \cdot V(I_2),$$

где 486 – коэффициент пересчета, учитывающий стехиометрию взаимодействия иода с амилозой;  $c(1/2 I_2)$  – молярная концентрация эквивалента титранта, моль/дм<sup>3</sup>;  $V(I_2)$  – объем титранта, затраченный на титрование, см<sup>3</sup>.

### Лабораторная работа № 60

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В НАПИТКАХ И СОКАХ

Аскорбиновая кислота (витамин С) присутствует во фруктовых соках, ее добавляют в качестве антиоксиданта и для подкисления напитков. Определение основано на восстановительных свойствах аскорбиновой кислоты. При взаимодействии с иодом она окисляется до дегидро-аскорбиновой кислоты:



Высокая концентрация витамина С во фруктовых соках препятствует взаимодействию иода с другими восстановителями. Небольшое количество крахмала не мешает определению.

Аскорбиновую кислоту определяют методом обратного амперометрического титрования: к анализируемой пробе добавляют избыток иода, остаток иода, не вступившего в реакцию с аскорбиновой кислотой, титруют раствором тиосульфата натрия.

**Ц е л ь р а б о т ы:** овладеть навыками обратного амперометрического титрования и определить содержание аскорбиновой кислоты в напитках и соках.

#### Приборы, посуда и реактивы

Установка для амперометрического титрования.

Химический стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Мерные пипетки вместимостью 2 и 20 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Мерный цилиндр вместимостью 10 см<sup>3</sup>.

Раствор иода,  $c(1/2 I_2) = 0,02000$  моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор серной кислоты,  $c(1/2 H_2SO_4) = 2,0$  моль/дм<sup>3</sup>.

Титрованный раствор тиосульфата натрия,  $c(1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,02000 \text{ моль/дм}^3$ .

Часовое стекло.

### Порядок выполнения работы

**Анализ.** В химический стакан пипеткой отбирают  $20,00 \text{ см}^3$  сока или напитка, мерным цилиндром приливают  $4 \text{ см}^3$  раствора серной кислоты и пипеткой добавляют  $2,00 \text{ см}^3$  раствора иода. Анализируемую смесь закрывают часовым стеклом и выдерживают 5 мин в затемненном месте. В течение этого времени аскорбиновая кислота окисляется, избыток иода титруют раствором тиосульфата натрия.

Бюретку заполняют титрованным раствором тиосульфата натрия. Анализируемый раствор количественно переносят в ячейку для титрования, опускают электроды, включают магнитную мешалку. Титрант добавляют в раствор небольшими порциями (по  $0,20 \text{ см}^3$ ). По шкале амперметра измеряют величину диффузионного тока. Титрование продолжают до постоянства диффузионного тока. Результаты измерений записывают в таблицу.

Номер опыта	Объем титранта, $\text{см}^3$	Сила тока $I$ , мкА

Строят кривую титрования в координатах  $I = f(V_1)$ , рис. 30, а. Находят точку эквивалентности и объем титранта, затраченный на титрование иода, не вступившего в реакцию с аскорбиновой кислотой.

**Расчет.** Содержание аскорбиновой кислоты в  $20,00 \text{ см}^3$  напитка или сока ( $m$ , г) вычисляют по формуле:

$$m = \frac{(c(1/2\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2) - c(1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)) \cdot M(1/2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)}{1000},$$

где  $c(1/2\text{I}_2)$  и  $c(1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – молярные концентрации эквивалентов растворов иода и тиосульфата натрия,  $\text{моль/дм}^3$ ;  $V(\text{I}_2)$  и  $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – объемы растворов иода и тиосульфата натрия,  $\text{см}^3$ ;

$M(1/2C_6H_8O_6)$  – молярная масса эквивалента аскорбиновой кислоты, г/моль.

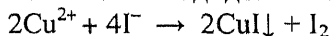
## Лабораторная работа № 61

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ $Cu^{2+}$ В ВИНЕ

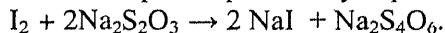
Содержание  $Cu^{2+}$  в винограде невелико, однако в вине находятся значительные количества  $Cu^{2+}$  вследствие применения медного купороса для лечения виноградников. Возможен также переход  $Cu^{2+}$  в вино при его приготовлении и обработки с применением аппаратов и машин, имеющих медные и бронзовые части.

$Cu^{2+}$  приводит к порокам вина и участвует в окислительных процессах. Содержание  $Cu^{2+}$  в больших количествах может вызывать отравления.

Для определения  $Cu^{2+}$  применяют метод замещения, основанный на восстановлении  $Cu^{2+}$  иодидом калия

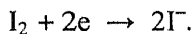


с последующим амперометрическим титрованием выделившегося в результате реакции иода раствором тиосульфата натрия:



При восстановлении  $Cu^{2+}$  иодидом образуется малорастворимый иодид меди ( $K_s = 10^{-12}$ ), равновесие смещается в сторону образования иода. Стандартный потенциал редокс-пары  $I_2/2I^-$  ( $E^0 = 0,54$  В) выше стандартного потенциала редокс-пары  $Cu^{2+}/Cu^+$  ( $E^0 = 0,15$  В). Однако концентрация восстановленной формы  $Cu^+$  в растворе сильно снижается вследствие осаждения  $CuI$ , поэтому реакция идет не в предполагаемом направлении, а в обратном. Для протекания реакции с образованием иода необходим избыток иодида калия: чем больше избыток, тем меньше потенциал редокс-пары  $I_2/2I^-$ .

Выделившийся иод разряжается на микроэлектроде, в результате электродной реакции в цепи возникает диффузионный ток:



В точке эквивалентности диффузионный ток прекращается, поскольку тиосульфат натрия индифферентен и при данном потенциале не разряжается на электроде.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить пробоподготовку и определить содержание  $\text{Cu}^{2+}$  в вине методом амперометрического титрования.

### Приборы, посуда и реактивы

Установка для амперометрического титрования.

Электрическая плитка.

Химический стакан вместимостью  $50 \text{ см}^3$ .

Градированная мерная пипетка вместимостью  $10 \text{ см}^3$ .

Мерные цилиндры вместимостью  $10 \text{ см}^3$  – 3 шт.

Колба Кьельдаля вместимостью  $100 \text{ см}^3$ .

Раствор иодида калия,  $c(1/\text{KI}) = 0,5 \text{ моль/дм}^3$ .

Раствор серной кислоты,  $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ моль/дм}^3$ .

Титрованный раствор тиосульфата натрия,  $c(1/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,02000 \text{ моль/дм}^3$ .

Концентрированная серная кислота,  $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ .

Концентрированная азотная кислота,  $\rho = 1,40 \text{ г/см}^3$ .

Часовое стекло.

### Порядок выполнения работы

**Пробоподготовка.** Пробу вина озоляют. Для этого  $5,00$ – $10,00 \text{ см}^3$  вина пипеткой помещают в колбу Кьельдаля, добавляют по  $1 \text{ см}^3$  концентрированных  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ . Осторожно нагревают на электрической плитке, периодически добавляя по каплям азотную кислоту до получения бесцветной жидкости. Раствор охлаждают на воздухе, добавляют  $2$ – $3 \text{ см}^3$  воды и выпаривают до образования паров серной кислоты. Содержимое колбы охлаждают на воздухе и количественно переносят в химический стакан. Мерными цилиндрами добавляют  $10 \text{ см}^3$  раствора иодида калия и  $1 \text{ см}^3$  раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Закрывают стакан часовым стеклом и оставляют смесь в затемненном месте на  $5 \text{ мин}$ . В результате реакции выделяется иод, раствор приобретает желто-бурую окраску.



**Анализ.** Бюретку заполняют раствором тиосульфата натрия. Содержимое стакана количественно переносят в электролитическую ячейку, погружают в раствор электроды, включают магнитную мешалку. Приливают раствор титранта по 0,20 см<sup>3</sup>, показания микроамперметра после каждой порции записывают в таблицу.

Номер опыта	Объем титранта, см <sup>3</sup>	Сила тока I, мкА

Титрование заканчивают после достижения постоянного тока, что свидетельствует об установлении точки эквивалентности.

По экспериментальным данным строят кривую титрования в координатах  $I = f(V_T)$ , вид кривой показан на рис. 30, а. Точку эквивалентности находят по пересечению двух прямолинейных участков кривой титрования. Находят объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование анализируемого раствора.



После окончания титрования бюретку и ячейку следует заполнить дистиллированной водой, прибор отключить.

**Расчет.** Содержание  $\text{Cu}^{2+}$  в вине (с, мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$c = \frac{c(1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(1/1\text{Cu}^{2+}) \cdot 1000}{V_{\Pi}},$$

где  $c(1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – молярная концентрация эквивалента титранта, моль/дм<sup>3</sup>;  $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – объем раствора титранта, затраченный на титрование, см<sup>3</sup>;  $M(1/1\text{Cu}^{2+})$  – масса эквивалента  $\text{Cu}^{2+}$ , г/моль;  $V_{\Pi}$  – объем пробы вина, взятый для анализа, см<sup>3</sup>.

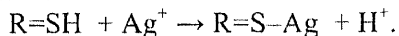
## Лабораторная работа № 62

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИДРИЛЬНЫХ ГРУПП В ТЕСТЕ

Сульфгидрильная (восстановленная) форма глутатиона повышает активность ферментов, в результате снижается "сила"

муки, и ухудшаются физико-механические свойства теста и других полуфабрикатов.

Определение сульфгидрильных групп основано на реакции с нитратом серебра:



При амперометрическом титровании до достижения точки эквивалентности диффузионный ток отсутствует или равен остаточному, так как  $\text{Ag}^+$  вступают в реакцию с анализируемым веществом. После достижения точки эквивалентности избыток титранта вызывает резкое увеличение диффузионного тока вследствие восстановления  $\text{Ag}^+$  на платиновом электроде. Сила диффузионного тока пропорциональна концентрации  $\text{Ag}^+$  в растворе.

**Ц е л ь р а б о т ы:** овладеть приемами амперометрического титрования и определить содержание сульфгидрильных групп в тесте.

#### Приборы, посуда и реактивы

Установка для амперометрического титрования с платиновым и хлоридсеребряным электродами.

Технические весы 3-го класса точности.

Химические стаканы вместимостью  $50 \text{ см}^3$  – 2 шт.

Градированные пипетки вместимостью 1 и  $10 \text{ см}^3$  – по 2 шт.

Мерный цилиндр вместимостью  $50 \text{ см}^3$ .

Фарфоровая ступка с пестиком.

Салицилат натрия квалификации х.ч.

Буферный раствор триоксиметиламинметана с молярной концентрацией  $1,0 \text{ моль/дм}^3$ .

Раствор комплексона III с титром  $1,000 \text{ мг/см}^3$ .

Раствор азотной кислоты с молярной концентрацией  $1,0 \text{ моль/дм}^3$ .

Раствор хлорида калия с молярной концентрацией  $1,0 \text{ моль/дм}^3$ .

Титрованный раствор нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента  $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ .

## Порядок выполнения работы

**Пробоподготовка.** Предварительно готовят модифицированную смесь. В химический стакан пипеткой помещают 4,00 см<sup>3</sup> буферного раствора, добавляют 3,40 см<sup>3</sup> раствора HNO<sub>3</sub>, по 0,30 см<sup>3</sup> растворов KCl и комплексона III, 3,78 г салицилата натрия. Мерным цилиндром приливают 22 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и перемешивают. Общий объем смеси – 30 см<sup>3</sup>.

Массу навески теста (1,00±0,01) г помещают в фарфоровую ступку, добавляют 30 см<sup>3</sup> модифицированной смеси. Содержимое ступки тщательно растирают пестиком 2–3 мин до получения однородной суспензии.

**Анализ.** Приготовленную суспензию помещают в электролитическую ячейку, опускают платиновый и хлоридсеребряный электроды, включают магнитную мешалку и перемешивают в течение 5 мин до установления равновесия.

Смесь титруют раствором AgNO<sub>3</sub>, добавляя титрант по 0,10 см<sup>3</sup> через 1 мин. Микроамперметром регистрируют силу диффузионного тока. Титрование прекращают при достижении линейной зависимости между силой тока и объемом титранта.

По результатам титрования строят график в координатах: сила диффузионного тока – объем титранта. Находят точку эквивалентности. Вид кривой титрования приведен на рис. 30, б.

**Расчет.** Содержание сульфгидрильных групп (ω, мг %) рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{V(\text{AgNO}_3) \cdot c(1/1\text{AgNO}_3) \cdot M(-\text{SH}) \cdot 100}{m},$$

где  $V(\text{AgNO}_3)$  – объем титранта, затраченный на достижение точки эквивалентности, см<sup>3</sup>;  $c(1/1\text{AgNO}_3)$  – молярная концентрация эквивалента титранта, моль/дм<sup>3</sup>;  $M(-\text{SH})$  – масса эквивалента сульфгидрильной группы (33 г/моль);  $m$  – масса навески теста, мг.

## Лабораторная работа № 63

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИДРИЛЬНЫХ ГРУПП В МЯСЕ

При амперометрическом титровании нитратом серебра сульфидрильные группы мяса реагируют с  $\text{Ag}^+$ . Определение включает получение гомогенизата из мяса и его амперометрическое титрование.

**Ц е л ь р а б о т ы:** овладеть приемами пробоподготовки мяса и определить содержание сульфидрильных групп.

#### Приборы, посуда и реактивы

Установка для амперометрического титрования с платиновым вращающимся и хлоридсеребряным электродами.

Гомогенизатор с тефлоновым пестиком.

Технические весы 3-го класса точности.

Фарфоровая ступка с пестиком.

Химический стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Мерная пипетка вместимостью 1 см<sup>3</sup>.

Мерные цилиндры вместимостью 10 см<sup>3</sup> – 3 шт.

Аммонийный буферный раствор, pH 9,25.

Раствор хлорида калия с молярной концентрацией 1,0 моль/дм<sup>3</sup>.

Титрованный раствор нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента  $1,00 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.

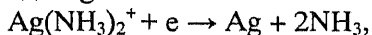
#### Порядок выполнения работы

**Пробоподготовка.** Массу навески мяса ( $0,50 \pm 0,01$ ) г тщательно растирают в фарфоровой ступке, переносят в пробирку гомогенизатора, добавляют 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и гомогенизируют 2–3 мин.

**Анализ.** Пипеткой отбирают 1,00 см<sup>3</sup> полученного гомогенизата в электролитическую ячейку, добавляют 3 см<sup>3</sup> раствора хлорида калия и 6 см<sup>3</sup> аммонийного буферного раствора. Ионы

$\text{Ag}^+$  практически полностью связываются аммиаком в комплекс, поэтому хлорид калия не мешает определению и является фоном. В титруемый раствор погружают платиновый и хлоридсеребряный электроды, включают магнитную мешалку. При титровании раствор  $\text{AgNO}_3$  добавляют по  $0,10 \text{ см}^3$  и регистрируют показания микроамперметра.

До точки эквивалентности остаточный ток возрастает незначительно вследствие того, что  $\text{Ag}^+$  взаимодействуют с определяемым веществом. При достижении точки эквивалентности на платиновом электроде  $\text{Ag}^+$  восстанавливаются:



Это приводит к резкому увеличению диффузионного тока. На платиновом электроде получают плотность тока, достаточную для фиксирования концентрации восстанавливающегося вещества.

Строят график зависимости силы диффузионного тока от объема добавленного титранта. Кривая титрования имеет вид, приведенный на рис. 30, б. По графику находят точку эквивалентности и объем титранта, затраченный на титрование.

**Расчет.** Содержание сульфгидрильных групп в мясе ( $\omega$ , мг %) рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{V(\text{AgNO}_3) \cdot c(1/1\text{AgNO}_3) \cdot M(-\text{SH}) \cdot V_{\text{п}} \cdot 100}{m},$$

где  $V(\text{AgNO}_3)$  – объем титранта,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{п}}$  – объем пробы гомогенизата,  $\text{см}^3$ ;  $c(1/1\text{AgNO}_3)$  – молярная концентрация эквивалента титранта,  $\text{моль/дм}^3$ ;  $M(-\text{SH})$  – масса эквивалента сульфгидрильной группы ( $33 \text{ г/моль}$ );  $m$  – масса навески мяса, мг.



При титровании поверхность платинового электрода не обновляется, его электропроводность снижается, особенно при титровании растворов, содержащих белки, поэтому необходимо тщательно очищать электрод после каждого титрования и периодически промывать его концентрированной азотной кислотой.

## Лабораторная работа № 64

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В МОЛОЧНЫХ КОНСЕРВАХ

Определение тяжелых металлов (меди, свинца, цинка) в молочных консервах (сгущенное молоко и сливки) основано на способности металлов восстанавливаться на микроэлектроде. Для вольтамперометрического определения металлов применяют метод стандартных растворов.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить навыки пробоподготовки молочных продуктов (сгущенное молоко и сливки) и определить содержание тяжелых металлов методом стандартных растворов.

#### Приборы, посуда и реактивы

Полярोगраф.

Ртутный капаящий или платиновый вращающийся электрод.

Насыщенный хлоридсеребряный электрод.

Электролитическая ячейка.

Технические весы 3-го класса точности.

Водяная баня или сушильный шкаф.

Муфельная печь.

Мерные колбы вместимостью  $50\text{ см}^3$  – 2 шт.

Мерные пипетки вместимостью 1 и  $20\text{ см}^3$  – по 1 шт.

Мерные цилиндры вместимостью  $10\text{ см}^3$  – 2 шт.

Химические стаканы вместимостью 50 и  $100\text{ см}^3$  – по 1 шт.

Воронка диаметром 5 см.

Фарфоровая чашка.

Капельные пипетки – 2 шт.

Стандартный раствор сульфата меди с титром  $1,000\text{ мг/см}^3$ .

Стандартный раствор нитрата свинца с титром  $1,000\text{ мг/см}^3$ .

Стандартный раствор хлорида цинка с титром  $1,000\text{ мг/см}^3$ .

Аммонийный буферный раствор, pH 9,25.

Концентрированная серная кислота,  $\rho = 1,84\text{ г/см}^3$ .

Концентрированная хлористоводородная кислота,  $\rho = 1,19\text{ г/см}^3$ .

Раствор хлористоводородной кислоты (1:1).

Раствор аммиака с массовой долей 25,0 %.  
Раствор желатина с массовой долей 1,0 %.  
Сульфит натрия квалификации х.ч.  
Виннокаменная кислота квалификации х.ч.  
Шпатель.  
Фильтровальная бумага.

### Порядок выполнения работы

**Пробоподготовка.** В фарфоровой чашке взвешивают ( $10 \pm 0,01$ ) г продукта и подсушивают на водяной бане или в сушильном шкафу. Смачивают продукт несколькими каплями концентрированной  $H_2SO_4$ , осторожно озоляют в муфельной печи при температуре около  $500^\circ C$ . Золу смачивают 2–3 каплями концентрированной  $HCl$  и выпаривают на водяной бане досуха для удаления кислоты. Содержимое чашки количественно переносят в мерную колбу, ополаскивают чашку несколько раз дистиллированной водой. Нейтрализуют пробу раствором аммиака до характерного запаха. Раствор доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют через складчатый фильтр в сухой химический стакан вместимостью  $100\text{ см}^3$ .

Комплексные соединения меди и цинка находятся в фильтрате, гидроксид свинца – в осадке.

**Определение меди.** Пипеткой отбирают  $20,00\text{ см}^3$  фильтрата в химический стакан вместимостью  $50\text{ см}^3$ , добавляют  $5\text{ см}^3$  аммонийного буферного раствора, на кончике шпателя сульфит натрия и 10 капель раствора желатина. Смесь тщательно перемешивают и помещают в электролитическую ячейку.

В анализируемый раствор опускают два электрода и регистрируют значения диффузионного тока при напряжении 2 В. Волна восстановления меди на поляризуемом электроде находится в пределах  $-0,3 \div -0,7\text{ В}$ , потенциал полуволны  $E_{1/2} = -0,58\text{ В}$ .

Результаты измерений помещают в таблицу.

Номер опыта	Потенциал, В	Сила тока I, мкА

По полученным данным строят вольтамперограмму в координатах: сила диффузионного тока, мкА – потенциал, В.

В другом химическом стакане готовят стандартный раствор. Пипеткой отбирают 20,00 см<sup>3</sup> фильтрата, добавляют 4 см<sup>3</sup> аммонийного буферного раствора, 1,00 см<sup>3</sup> стандартного раствора сульфата меди, вводят на кончике шпателя сульфит натрия и 10 капель раствора желатина. Смесь тщательно перемешивают и снимают вольтамперограмму (условия приведены выше).

На анализируемой и стандартной вольтамперограммах методом касательных (рис. 28) находят высоту волны для анализируемого ( $h$ ) и стандартного ( $h_{ст}$ ) растворов меди.

**Определение цинка.** Содержание цинка находят в том же растворе, что и медь, но вольтамперограмму снимают при напряжении 1,0–1,6 В. Затем раствор выливают из ячейки и ополаскивают дистиллированной водой. Помещают в ячейку раствор, содержащий 20,00 см<sup>3</sup> фильтрата; добавляют 1,00 см<sup>3</sup> стандартного раствора хлорида цинка, 4 см<sup>3</sup> аммонийного буферного раствора, на кончике шпателя вводят сульфит натрия и 10 капель раствора желатина. Снимают вольтамперограмму (условия приведены выше).

По графику находят высоту волны для анализируемого ( $h$ ) и стандартного ( $h_{ст}$ ) растворов цинка.

**Определение свинца.** Осадок, полученный на фильтре при отделении комплексов меди и цинка, содержит свинец, который переводят в раствор, добавляя HCl (1:1). Воронку с осадком на фильтре помещают в мерную колбу, осадок растворяют добавлением HCl и промывают раствором кислоты. Добавляют 2–4 г виннокаменной кислоты, на кончике шпателя вводят сульфит натрия, раствор нагревают на водяной бане до удаления SO<sub>2</sub>. Содержимое колбы охлаждают под струей водопроводной воды до 20 °С, нейтрализуют раствором аммиака до появления характерного запаха, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют в сухой химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Пипеткой отбирают 20,00 см<sup>3</sup> полученного фильтрата в химический стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>, добавляют 5 см<sup>3</sup> аммонийного буферного раствора, перемешивают и помещают в элек-



тролитическую ячейку. Снимают вольтамперограмму при потенциале 2 В. Волна восстановления свинца находится в пределах  $-0,2 \div -0,6$  В, потенциал полуволны  $E_{1/2} = -0,50$  В.

Готовят стандартный раствор. В химический стакан отбирают  $20,00 \text{ см}^3$  фильтрата, добавляют  $1,00 \text{ см}^3$  стандартного раствора нитрата свинца и  $4 \text{ см}^3$  аммонийного буферного раствора. Раствор перемешивают, помещают в ячейку и снимают вольтамперограмму (условия приведены выше).

По вольтамперограммам находят высоту волны для анализируемого (h) и стандартного ( $h_{\text{ст}}$ ) растворов свинца.

**Расчет.** По высотам волн, измеренным на полученных вольтамперограммах, вычисляют содержание каждого металла в сгущенном молоке или сливках (с, мг/кг продукта) по формуле:

$$c = \frac{c_{\text{ст}} \cdot h \cdot V \cdot V_0 \cdot 1000}{(h_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}} - h \cdot V) \cdot m \cdot V_{\text{п}}},$$

где  $c_{\text{ст}}$  – концентрация стандартного раствора данного металла, мг/см<sup>3</sup>; h и  $h_{\text{ст}}$  – высоты волн анализируемого и стандартного растворов соответственно, мм; V и  $V_{\text{ст}}$  – объемы анализируемого и стандартного растворов соответственно, помещаемых в ячейку, см<sup>3</sup>;  $V_0$  – общий объем раствора, приготовленного из озоленной навески (вместимость колбы), см<sup>3</sup>;  $V_{\text{п}}$  – объем фильтрата, взятого на анализ (вместимость пипетки), см<sup>3</sup>; m – масса навески продукта, г; 1000 – коэффициент пересчета на 1 кг продукта.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. На чем основаны методы вольтамперометрии?
2. Что называется вольтамперограммой?
3. Что является качественной характеристикой электроактивного вещества?
4. Как выполняется вольтамперометрический количественный анализ?
5. На чем основано амперометрическое титрование? В чем состоит отличительная особенность этого метода?
6. Что называется диффузионным током?
7. Каковы условия амперометрического титрования?

8. Как выбирают потенциал для амперометрического титрования?
9. В чем назначение и принцип выбора фонового электролита?
10. Какие электроды применяются в качестве индикаторных при амперометрическом титровании?
11. Каковы виды амперометрических кривых титрования? Чем обусловлен вид графика?
12. Как находят точку эквивалентности по кривой титрования?
13. На чем основано определение амилозы в крахмале?
14. Каковы химическая и электродная реакции при определении амилозы в растворе?
15. Как проводят расчет по результатам титрования?

## КОНДУКТОМЕТРИЯ

### ОСНОВЫ МЕТОДА

*Кондуктометрический метод* основан на изменении электрической проводимости растворов в зависимости от концентрации присутствующих заряженных частиц. Объекты анализа – растворы электролитов.

*Электрическая проводимость (электропроводность*  $W$ , Ом<sup>-1</sup> или См) – способность веществ проводить электрический ток под действием внешнего источника электрического поля; эта величина обратна электрическому сопротивлению:

$$W = 1/R ,$$

где  $R$  – сопротивление раствора, Ом.

Различают удельную и эквивалентную электропроводность.

*Удельная электропроводность*  $\chi$  (Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> или См·см<sup>-1</sup>) – проводимость 1 см<sup>3</sup> раствора, помещенного между двумя электродами с площадью поперечного сечения 1 см<sup>2</sup> и расстояние между которыми 1 см. Удельная электропроводность зависит от концентрации раствора, заряда ионов, скорости их движения, температуры раствора и природы растворителя.

Эквивалентная электропроводность  $\lambda$  ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-экв.}$ ) – проводимость раствора, содержащего 1 моль-экв. вещества, помещенного между двумя параллельными электродами с площадью поперечного сечения  $1 \text{ см}^2$ , расстояние между которыми 1 см. Зависимость между удельной и эквивалентной электропроводностью описывается уравнением:

$$\lambda = \chi \cdot 1000 / c,$$

где  $c$  – концентрация раствора, моль/дм<sup>3</sup>.

Эквивалентная электропроводность (подвижность) уменьшается с повышением концентрации раствора. При бесконечном разбавлении растворов ( $c \rightarrow 0$ ) подвижности ионов становятся постоянными, эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора электролита  $\lambda^0$  равна сумме подвижностей ионов:

$$\lambda^0 = \lambda^0_+ + \lambda^0_-.$$

Каждый вид ионов в бесконечно разбавленных растворах характеризуется индивидуальной подвижностью (табл. 26). Высокоподвижными являются протоны и ионы гидроксила.

Таблица 26

Подвижность ионов при бесконечном разбавлении, 25 °С

Катион	$\lambda^0_+$	Анион	$\lambda^0_-$
$\text{H}^+$	350	$\text{OH}^-$	200
$\text{K}^+$	74	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	80
$\text{NH}_4^+$	74	$\text{Br}^-$	78
$\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$	70	$\text{I}^-$	77
$\frac{1}{3}\text{Fe}^{3+}$	68	$\text{Cl}^-$	76
$\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$	64	$\text{NO}_3^-$	71
$\text{Ag}^+$	62	$\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	71
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$	60	$\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$	68
$\text{Na}^+$	50	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	40

По способу выполнения анализа различают *прямую кондуктометрию* и *косвенную (кондуктометрическое титрование)*.

*Прямая кондуктометрия* основана на непосредственной зависимости удельной электропроводности от концентрации ионов

в растворе. По градуировочному графику находят концентрацию индивидуальных веществ в разбавленных растворах, где сохраняется линейность зависимости  $\chi = f(c)$ . Несмотря на высокую точность, метод не нашел широкого применения в аналитической практике, особенно при анализе пищевых объектов. Метод не селективен, поскольку электропроводность – аддитивная величина (сумма электропроводностей всех ионов в растворе), поэтому даже незначительные примеси искажают результаты анализа. Метод применяется для анализа растворов индивидуальных электролитов.

*Кондуктометрическое титрование* – метод анализа, в котором точку эквивалентности устанавливают по резкому изменению электропроводности при титровании. Применение титранта, способного взаимодействовать только с определяемым ионом, повышает селективность метода. Точку эквивалентности находят по кривой титрования  $\chi = f(V)$ .

Применяют четыре типа реакций – кислотно-основного и окислительно-восстановительного взаимодействия, комплексообразования и осаждения. Вид кривой титрования зависит от природы взаимодействующих электролитов и подвижности ионов в растворе.

*Условия выполнения анализа.*

◆ Для регистрации аналитического сигнала (сопротивления) применяют два одинаковых платиновых электрода.

◆ Для расчета удельной электропроводности необходимо знать константу электролитической ячейки. Она зависит от формы ячейки, ее геометрических размеров, объема раствора, природы растворителя, температуры, площади электродов, расстояния между ними, а также материала, из которого они изготовлены. Константу ячейки находят экспериментально, поэтому при измерениях все указанные параметры должны быть строго постоянны.

◆ Электропроводность раствора зависит от температуры и увеличивается на 2 % при повышении температуры на 1 °С, поэтому при измерениях обязательно термостатирование кондуктометрической ячейки.

♦ Скорость перемешивания раствора должна быть постоянной.

**Установки для определения электропроводности.** Схема установки для кондуктометрического титрования представлена на рис. 32.

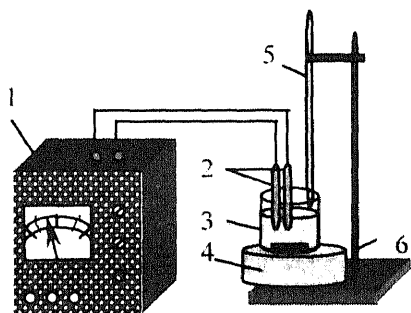


Рис. 32. Схема установки для кондуктометрического титрования: 1 – прибор для измерения сопротивления (мост Уитстона); 2 – платиновые электроды; 3 – ячейка; 4 – магнитная мешалка; 5 – бюретка с титрантом; 6 – штатив

Измерение электропроводности растворов электролитов практически сводится к измерению их сопротивления. Наибольшее значение имеет метод, основанный на применении переменного тока. Измерение проводят по схеме моста Уитстона (рис.33). Он состоит из четырех сопротивлений: измеряемого сопротивления ячейки  $R_{\text{я}}$ , магазина сопротивлений  $R$  и двух сопротивлений реохорда  $R_1$  и  $R_2$ .

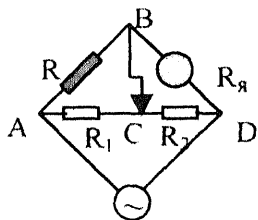


Рис. 33. Схема моста Уитстона для измерения сопротивления

Ток от источника поступает в точку А, где разветвляется к точкам В и С, через точку D возвращается к источнику. Гальванометр показывает ток между точками В и С. С помощью реохордного моста подбирают такое соотношение между переменными сопротивлениями  $R_1$  и  $R_2$ , чтобы ток между точками В и С отсутствовал. Тогда сопротивление ячейки  $R_{\text{я}} = R (R_2 / R_1)$ .

*Электроды.* Применяется система двух одинаковых платиновых электродов. Материал электродов существенно влияет на сопротивление раствора. При измерениях это влияние должно быть сведено к минимуму. Платина характеризуется наименьшим поляризационным сопротивлением, поэтому снижает поляризацию раствора и электродов.

### Лабораторная работа № 65

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ В РАСТВОРЕ

Определение основано на зависимости электропроводности раствора от концентрации сульфатов. Содержание сульфатов определяют косвенным кондуктометрическим методом с применением платиновых электродов.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить методику кондуктометрического титрования сильных кислот и определить содержание сульфатов в водном растворе.

### Приборы, посуда и реактивы

Кондуктометр.

Система платиновых электродов.

Кондуктометрическая ячейка вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Магнитная мешалка.

Бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Пипетка вместимостью 10 см<sup>3</sup>.

Колба для титрования вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Мерный цилиндр вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор хлорида калия с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

Фиксальный раствор хлористоводородной кислоты с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор метилового оранжевого с массовой долей 0,1 %.

## Порядок выполнения работы

### *Установление константы кондуктометрической ячейки.*

Кондуктометром измеряют сопротивление. Для расчета удельной электропроводности необходимо знать константу ячейки ( $K, \text{см}^{-1}$ ), которая связана с измеряемой величиной формулой:

$$\chi = K/R.$$

Константу вычисляют по удельной электропроводности стандартного раствора  $\text{KCl}$  с концентрацией  $0,1000 \text{ моль/дм}^3$  при  $20^\circ\text{C}$ , для которого  $\chi$  рассчитана с высокой точностью:  $\chi(\text{KCl}) = 0,01167 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Для измерения сопротивления раствора  $\text{KCl}$  ячейку 2–3 раза ополаскивают раствором  $\text{KCl}$ , затем мерным цилиндром отбирают в ячейку  $20 \text{ см}^3$  раствора. Опускают платиновые электроды и измеряют сопротивление раствора  $R_1$ . Повторяют измерение с новой порцией раствора  $\text{KCl}$  и записывают значение  $R_2$ . Рассчитывают среднее сопротивление  $R(\text{KCl})$  и константу ячейки по формулам:

$$R(\text{KCl}) = \frac{(R_1 + R_2)}{2};$$

$$K = \chi(\text{KCl}) \cdot R(\text{KCl}).$$

**Установка титра рабочего раствора  $\text{NaOH}$ .** Бюретку заполняют раствором  $\text{NaOH}$ . В колбу для титрования пипеткой отбирают  $10,00 \text{ см}^3$  фиксанального раствора  $\text{HCl}$ , добавляют несколько капель метилового оранжевого и титруют до изменения окраски. Титрование повторяют 2–3 раза, рассчитывают средний объем титранта, затраченный на титрование, и вычисляют концентрацию и титр раствора  $\text{NaOH}$  по известным формулам (см. лабораторную работу № 52).

**Анализ.** Раствор серной кислоты пипеткой помещают в ячейку для титрования, мерным цилиндром добавляют дистиллированную воду, доводят объем раствора до  $20 \text{ см}^3$ . Бюретку закрепляют в штативе так, чтобы раствор  $\text{NaOH}$  полностью попал в ячейку. Включают магнитную мешалку и устанавливают равномерную скорость перемешивания. Титрант добавляют по  $0,50 \text{ см}^3$ , после добавления каждой порции титранта измеряют

сопротивление раствора. Для каждой точки рассчитывают удельную электропроводность, результаты записывают в таблицу.

Номер опыта	V (NaOH), см <sup>3</sup>	R, Ом	$\chi$ , Ом <sup>-1</sup> · см <sup>-1</sup>

По полученным данным строят кривую титрования  $\chi = f(V)$  и находят точку эквивалентности. Рассчитывают массу сульфатов (m, мг) по закону эквивалентов:

$$m = V(\text{NaOH}) \cdot c(1/1\text{NaOH}) \cdot M(1/2\text{SO}_4^{2-}),$$

где  $V(\text{NaOH})$  – объем титранта, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>;  $c(1/1\text{NaOH})$  – концентрация титранта, моль/дм<sup>3</sup>;  $M(1/2\text{SO}_4^{2-})$  – масса эквивалента сульфат-иона.



После окончания работы ячейку с электродами следует заполнить дистиллированной водой.

### Лабораторная работа № 66

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛЫ В САХАРЕ И МЕЛАССЕ

Сахар и меласса применяются как сырье в кондитерской, хлебопекарной, спиртовой, ликероводочной и других пищевых производствах. Качество белого сахара обусловлено содержанием сахарозы и несахаров.

Сахароза не проводит электрический ток, так как в растворе не подвергается электролитической диссоциации. Электропроводность сахарных растворов зависит от присутствия хорошо диссоциирующих солей. Поэтому с повышением содержания минеральных несахаров, растворимых в воде, электропроводность сахарного раствора увеличивается.

Пересчет электропроводности раствора на содержание золы осложнен тем, что сахароза, повышая вязкость раствора, снижает его электропроводность. Поэтому для каждого продукта сахарного производства известен индивидуальный коэффициент пересчета для определения золы, который зависит от концентрации сахарозы в данном продукте.



Методом кондуктометрии возможно быстрое определение качества белого сахара, мелассы и других продуктов сахарного производства по содержанию в них золы.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить навыки кондуктометрического определения золы в белом сахаре и мелассе.

#### Приборы, посуда и реактивы

Кондуктометр.

Система платиновых электродов.

Кондуктометрическая ячейка вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Технические весы 3-го класса точности.

Мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Пипетка Мора вместимостью 20 см<sup>3</sup>.

Химический стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Мерный цилиндр вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Стандартный раствор хлорида калия с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

#### Порядок выполнения работы

##### **Установка константы кондуктометрической ячейки.**

Константу ячейки находят по стандартному раствору KCl как описано в лабораторной работе № 65.

**Определение золы в белом сахаре.** Массу навески сахара (25±0,01) г количественно переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, доводят до метки и перемешивают.

Пипеткой помещают 20,00 см<sup>3</sup> приготовленного раствора в кондуктометрическую ячейку и измеряют сопротивление раствора (R). Удельную электропроводность раствора ( $\chi$ ) и массовую долю золы в сахаре ( $\omega$ , %) рассчитывают по формулам:

$$\chi = K/R ; \quad \omega = 620 \cdot \chi ,$$

где 620 – коэффициент пересчета для определения золы в сахаре.

**Определение золы в мелассе.** В мелассе содержится большое количество несахаров, состав которых настолько различен, что для снижения их влияния на электропроводность необходимо значительное разбавление пробы мелассы.

Массу навески мелассы ( $1,35 \pm 0,01$ ) г количественно переносят в мерную колбу дистиллированной водой, растворяют, раствор доводят до метки и перемешивают. Пипеткой помещают  $20,00 \text{ см}^3$  приготовленного раствора в ячейку и измеряют сопротивление. Рассчитывают удельную электропроводность раствора мелассы. Массовую долю золы в мелассе ( $\omega$ , %) вычисляют по формуле:

$$\omega = 6400 \cdot \chi,$$

где 6400 – коэффициент пересчета для определения золы в мелассе.



После окончания работы электроды необходимо тщательно промыть, для этого их несколько раз погружают в стакан с дистиллированной водой до полного удаления сахарозы с поверхности. Ячейку с электродами заполняют дистиллированной водой.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. На чем основан кондуктометрический метод анализа?
2. Что называется электропроводностью и каковы виды электропроводности?
3. Какую величину измеряют при кондуктометрических определениях?
4. Что называется удельной и эквивалентной электропроводностью?
5. В чем различие между прямой и косвенной кондуктометрией? Какой метод более селективен и почему?
6. В каких координатах строят кривые кондуктометрического титрования?
7. От чего зависит вид кривой титрования?
8. Какие электроды применяются при измерении сопротивления?
9. Что называется константой ячейки? Какие параметры влияют на эту величину, и в каких условиях ее устанавливают?

# ПРОГРАММА ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ

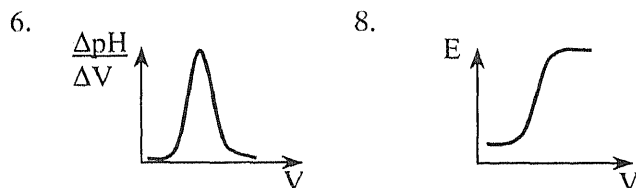
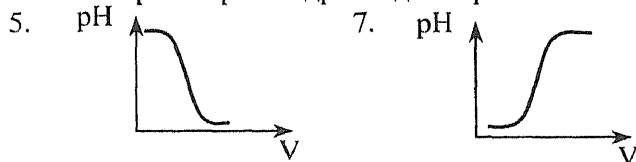
## ВАРИАНТ № 1

1. Укажите электрод, для которого справедливо уравнение

Нернста 
$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} + 0,059 \lg \frac{K_{\text{S}(\text{AgCl})}}{a_{\text{Cl}^-}} = K - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

- |                |                      |
|----------------|----------------------|
| 1. Стекланный. | 3. Хлоридсеребряный. |
| 2. Платиновый. | 4. Ионоселективный.  |

2. Какой вид имеет интегральная кривая титрования раствора уксусной кислоты раствором гидроксида натрия?



3. Укажите объект кондуктометрического анализа.

- |                    |                       |
|--------------------|-----------------------|
| 9. Этиловый спирт. | 11. Уксусная кислота. |
| 10. Сахароза.      | 12. Толуол.           |

4. В каких координатах строится кривая амперометрического титрования?

- |                 |                 |
|-----------------|-----------------|
| 13. $I = f(E).$ | 15. $E = f(V).$ |
| 14. $I = f(V).$ | 16. $E = f(I).$ |

5. Вычислите массу молочной кислоты (г), если максимум на кривой потенциометрического титрования соответствует 12,2 см<sup>3</sup> раствора NaOH;  $c(1/\text{NaOH}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>.

17.  $1,1 \cdot 10^{-1}$ .

19.  $1,1 \cdot 10^2$ .

18.  $1,1 \cdot 10$ .

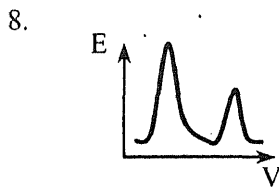
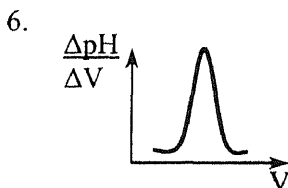
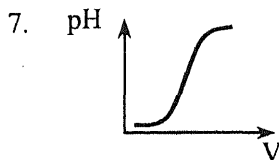
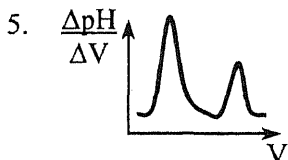
20.  $1,1 \cdot 10^{-2}$ .

### ВАРИАНТ № 2

1. Какой электрод применяется в качестве индикаторного в окислительно-восстановительных реакциях?

1. Стекланный.
2. Платиновый.
3. Хлоридсеребряный.
4. Ионоселективный.

2. Какой вид имеет дифференциальная кривая титрования смеси хлористоводородной и уксусной кислот раствором гидроксида натрия?



3. Укажите размерность удельной электропроводности.

9.  $\text{См}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .
10.  $\text{Ом} \cdot \text{см}^{-1}$ .
11.  $\text{См}^{-1} \cdot \text{см}$ .
12.  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

4. Что находится в основе идентификации веществ методом вольтамперометрии?

13. Измерение высоты полярографической волны.
14. Измерение силы диффузионного тока.
15. Определение потенциала полуволны.
16. Определение потенциала, соответствующего предельному току.

5. Вычислите содержание (г) амилозы ( $M = 3 \cdot 10^5$  г/моль) в вытяжке хлебобулочного изделия, если на ее титрование затрачено  $2,5 \text{ см}^3$  раствора иода с молярной концентрацией эквивалента  $0,01 \text{ моль/дм}^3$ .

17. 7,5.

19.  $7,5 \cdot 10$ .

18.  $7,5 \cdot 10^3$ .

20.  $7,5 \cdot 10^2$ .

### ВАРИАНТ № 3

1. Укажите электрод, для которого справедливо уравнение Нернста  $E = K + 0,059 \lg [H^+] = K - 0,059 \text{ pH}$

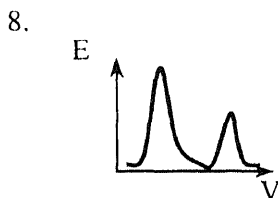
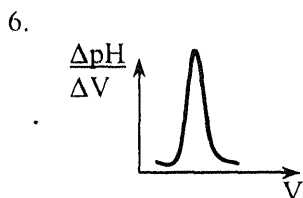
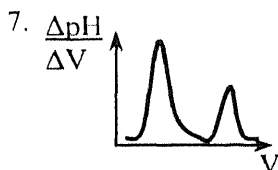
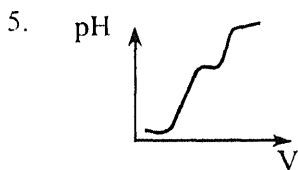
1. Стекланный.

3. Хлоридсеребряный.

2. Платиновый.

4. Серебряный.

2. Укажите вид дифференциальной кривой титрования щавелевой кислоты раствором гидроксида натрия.



3. Решение какой задачи возможно методом прямой кондуктометрии?

9. Анализ многокомпонентных систем.

10. Анализ растворов индивидуальных электролитов.

11. Анализ разбавленных растворов.

12. Определение электролитов в присутствии неэлектролитов.

4. Укажите систему электродов, применяемых в вольтамперометрии.

- 13. Платиновый, стеклянный.
- 14. Платиновый, платиновый.
- 15. Стеклянный, хлоридсеребряный.
- 16. Платиновый, хлоридсеребряный.

5. Рассчитайте содержание уксусной кислоты (мг) в пробе, если на ее кондуктометрическое титрование израсходовано  $5,5 \text{ см}^3$  раствора гидроксида натрия с концентрацией  $0,1050 \text{ моль/дм}^3$ .

- 17.  $3,465 \cdot 10$ .
- 18.  $3,465 \cdot 10^{-2}$ .
- 19.  $1,732 \cdot 10$ .
- 20.  $3,465 \cdot 10^{-1}$ .

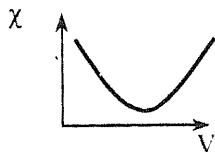
#### ВАРИАНТ № 4

1. К какому типу индикаторных электродов относится платиновый электрод?

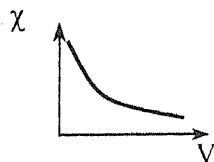
- 1. I рода.
- 2. Ионоселективные.
- 3. II рода.
- 4. Индифферентные.

2. Какой график соответствует кондуктометрической кривой титрования молочной кислоты раствором гидроксида натрия?

5.



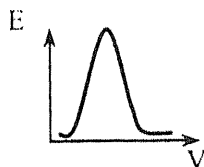
7.



6.



8.



3. Укажите размерность константы кондуктометрической ячейки.

9.  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

11.  $\text{Ом} \cdot \text{см}^{-1}$ .

10.  $\text{см}^{-1}$ .

12.  $\text{Ом}^{-1}$ .

4. В каких координатах строят градуировочный график в вольт-амперометрии?

13.  $I = f(V)$ .

15.  $I = f(c)$ .

14.  $I = f(E)$ .

16.  $E = f(c)$ .

5. Рассчитайте содержание (мг) лимонной кислоты  $(\text{COOH})\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2(\text{COOH})$  в соке, если на титрование пробы затрачено 5,6  $\text{см}^3$  раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1100 моль/дм<sup>3</sup>.

17.  $1,18 \cdot 10^2$ .

19.  $3,94 \cdot 10^{-2}$ .

18.  $3,94 \cdot 10$ .

20.  $1,18 \cdot 10^{-1}$ .

#### ВАРИАНТ № 5

1. Укажите систему электродов при потенциометрическом измерении концентрации  $\text{H}^+$  в растворе.

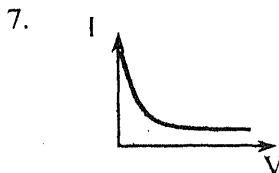
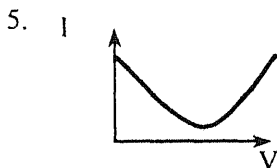
1. Стекланный, платиновый.

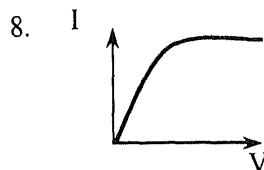
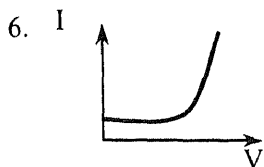
2. Платиновый, платиновый.

3. Стекланный, хлоридсеребряный.

4. Платиновый, хлоридсеребряный.

2. Укажите вид кривой титрования при восстановлении на микроэлектроде определяемого вещества и титранта.





3. Укажите величину, измеряемую при кондуктометрическом титровании.

9. k.  
10. R.
11. λ.  
12. χ.

4. Какой метод потенциометрического анализа относится к косвенному?

13. Градуировка электрода.
14. Титрование.
15. Метод градуировочного графика.
16. Метод добавок.

5. Рассчитайте суммарное содержание (ммоль/дм<sup>3</sup>) солей кальция и магния в молоке, если на кондуктометрическое титрование 10 см<sup>3</sup> продукта затрачено 3,2 см<sup>3</sup> раствора комплексона III с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/дм<sup>3</sup>.

17.  $3,2 \cdot 10^{-2}$ .                      19.  $3,2 \cdot 10^{-3}$ .  
18.  $3,2 \cdot 10^{-1}$ .                      20. 3,2.

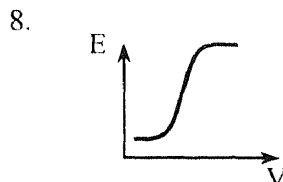
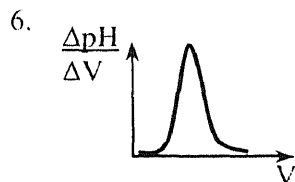
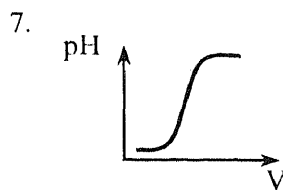
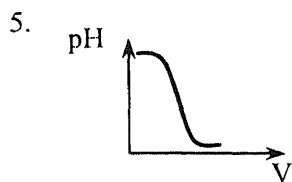
## ВАРИАНТ № 6

1. Укажите систему электродов, применяемую при кондуктометрических измерениях.

1. Платиновый, стеклянный.
2. Платиновый, платиновый.
3. Стеклянный, хлоридсеребряный.
4. Платиновый, хлоридсеребряный.

2. Укажите вид интегральной кривой потенциметрического титрования раствора  $\text{FeSO}_4$  раствором перманганата калия.





3. Закончите формулировку: градуировку потенциометра проводят по ...

9. ...дистиллированной воде.
10. ...буферным растворам.
11. ...разбавленному раствору кислоты.
12. ...раствору хлорида калия.

4. Какой эффект достигается применением фонового электролита при амперометрических определениях?

13. Снижение миграционного тока.
14. Снижение диффузионного тока.
15. Повышение сопротивления раствора.
16. Повышение миграционного тока.

5. Рассчитайте содержание (мг) хлорида натрия в вытяжке сыра, если на кондуктометрическое титрование пробы затрачено  $3,5 \text{ см}^3$  раствора нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента  $0,0100 \text{ моль/дм}^3$ .

- |                            |                            |
|----------------------------|----------------------------|
| 17. $2,05 \cdot 10^{-1}$ . | 19. 2,05.                  |
| 18. $2,05 \cdot 10^{-2}$ . | 20. $2,05 \cdot 10^{-3}$ . |

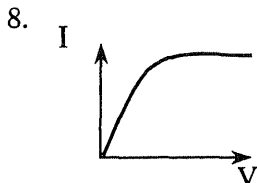
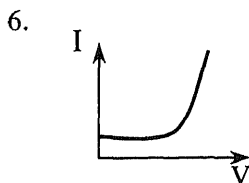
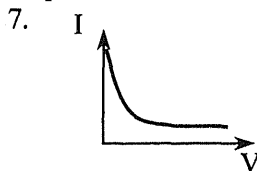
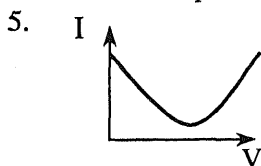
# ВАРИАНТ № 7

1. Укажите электрод, для которого справедливо уравнение Нерн-

ста  $E = E^0 + 0,059 \lg \frac{a_1}{a_2}$ .

- |                    |             |
|--------------------|-------------|
| 1. Мембранный.     | 3. I рода.  |
| 2. Индифферентный. | 4. II рода. |

2. Укажите вид кривой амперометрического титрования при восстановлении на микроэлектрод титранта.



3. По каким формулам рассчитывают константу кондуктометрической ячейки?

- |  |  |
|--|--|
| 9. $K = \frac{\chi}{R}$ или $K = l \cdot S$ .  | 11. $K = \frac{\chi}{R}$ или $K = \frac{l}{S}$ . |
| 10. $K = \chi \cdot R$ или $K = \frac{l}{S}$ . | 12. $K = \chi \cdot S$ или $K = l \cdot S$ .     |

4. Укажите координаты вольтамперограммы.

13. Сила тока – потенциал.
14. Потенциал – сила тока.
15. Сила тока – потенциал полуволны.
16. Сила тока – концентрация деполяризатора.

5. Рассчитайте массовую долю ( $\omega$ , %) карбоната натрия в тесте, если на потенциометрическое титрование водного экстракта, полученного из 5 г теста, затрачено  $3,0 \text{ см}^3$  раствора  $\text{HCl}$  с молярной концентрацией эквивалента  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ .

17.  $3,2 \cdot 10^{-1}$ .

19.  $6,36 \cdot 10^{-1}$ .

18.  $3,2 \cdot 10^{-2}$ .

20.  $6,36 \cdot 10^{-3}$ .

### ВАРИАНТ № 8

1. К какому типу электродов относится стеклянный электрод?

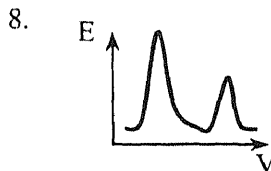
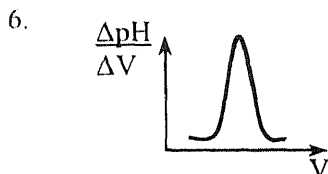
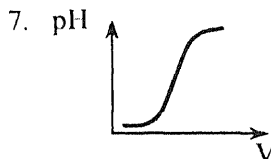
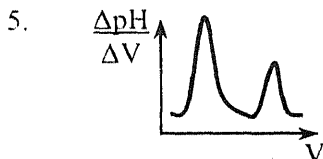
1. I рода.

3. II рода.

2. Мембранные.

4. Индифферентные.

2. Укажите вид дифференциальной кривой титрования смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  раствором гидроксида натрия.



3. Укажите факторы, влияющие на константу кондуктометрической ячейки.

9. Концентрация электролита, размеры ячейки.

10. Природа электролита, площадь электродов.

11. Размеры ячейки, объем раствора, площадь электродов.

12. Температура, концентрация электролита.

4. Закончите определение: поляризацией электрода называется...

13. ...изменение равновесного электродного потенциала при прохождении через электрод переменного электрического тока.
14. ...изменение равновесного электродного потенциала при прохождении через электрод постоянного электрического тока.
15. ...изменение поляризационного сопротивления электрода.
16. ...изменение равновесного электродного потенциала при титровании.

5. Рассчитать содержание аскорбиновой кислоты  $C_6H_8O_6$  (мг) в 100 см<sup>3</sup> фруктового сока, если на амперометрическое титрование 10 см<sup>3</sup> сока затрачено 2,5 см<sup>3</sup> раствора иода с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/дм<sup>3</sup>.

17.  $4,4 \cdot 10$ .

19.  $4,4 \cdot 10^{-1}$ .

18.  $2,2 \cdot 10^{-2}$ .

20.  $2,2 \cdot 10$ .

#### ВАРИАНТ № 9

1. Укажите электрод, для которого справедливо уравнение Нернста  $E = E^{\circ}_{Ag^{+}/Ag} + 0,059 \lg a_{Ag^{+}}$

1. Стекланный.

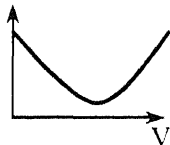
3. Хлоридсеребряный.

2. Платиновый.

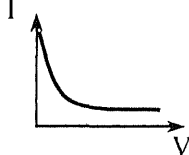
4. Серебряный.

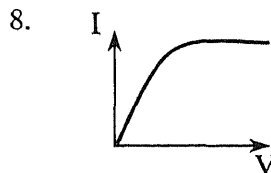
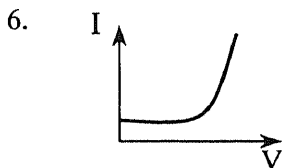
2. Укажите кривую амперометрического титрования при восстановлении на микроэлектроде определяемого вещества.

5. I



7.





3. Какое уравнение описывает взаимосвязь удельной и эквивалентной электропроводности?

9.  $\chi = \frac{c \cdot 1000}{\lambda}$ .

11.  $\lambda = \frac{c \cdot 1000}{\chi}$ .

10.  $\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{c}$ .

12.  $\lambda = \frac{c \cdot \chi}{1000}$ .

4. Какая величина является качественной характеристикой вольтамперограммы?

13. Потенциал полуволны  $E_{1/2}$ .

14. Высота волны  $h$ .

15. Сила диффузионного тока  $I$ .

16. Концентрация деполяризатора.

5. Вычислите содержание  $\text{HCl}$  и  $\text{HCOOH}$  (мг) в растворе, если на титрование смеси кислот до первой точки эквивалентности израсходовано  $4,5 \text{ см}^3$ , до второй —  $8,0 \text{ см}^3$  раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента  $0,1050 \text{ моль/дм}^3$ .

17. 21,73 и 30,66.

19. 17,25 и 16,91.

18. 21,73 и 13,41.

20. 17,25 и 38,64.

### ВАРИАНТ № 10

1. Какие электроды относятся к электродам II рода?

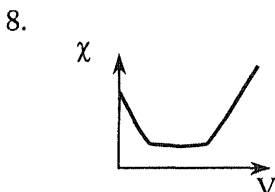
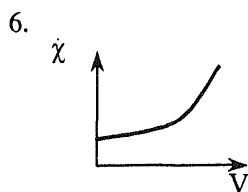
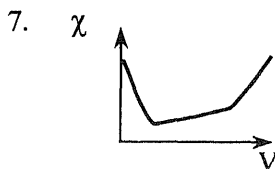
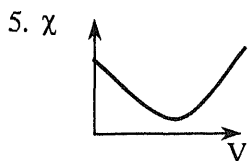
1. Стекланный, хингидронный.

2. Хлоридсеребряный, каломельный.

3. Платиновый, графитовый.

4. Серебряный, амальгамный.

2. Укажите вид кривой кондуктометрического титрования смеси хлористоводородной и муравьиной кислот раствором гидроксида натрия.



3. Укажите возможные объекты анализа в кондуктометрическом методе.

9. Этиловый спирт, пропиловый спирт.
10. Лимонная кислота, хлорид натрия.
11. Ацетон, гидроксид натрия.
12. Сахароза, лактоза.

4. Какой прием позволяет устранить миграционный ток при амперометрических измерениях?

13. Выбор электродов.
14. Применение разбавленных растворов.
15. Перемешивание раствора.
16. Введение фонового электролита.

5. Рассчитайте массу (мг)  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в растворе, если при потенциометрическом титровании смеси кислот до первой точки эквивалентности затрачено  $3,5 \text{ см}^3$ , до второй –  $10,2 \text{ см}^3$  раствора гидроксида натрия с концентрацией  $0,1100 \text{ моль/дм}^3$ .

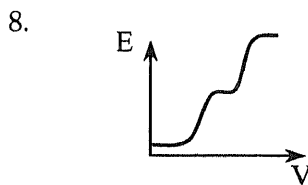
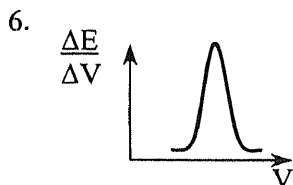
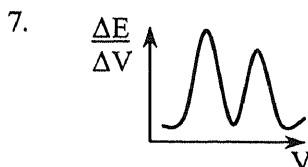
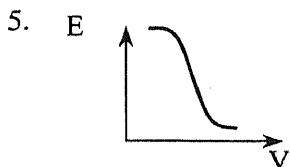
17. 14,05 и 44,24.
18. 26,90 и 23,10.
19. 26,90 и 14,05.
20. 14,05 и 67,32.

# ВАРИАНТ № 11

1. Какие электроды относятся к индифферентным электродам?

1. Платиновый, графитовый.
2. Хлоридсеребряный, каломельный.
3. Стекланный, хингидронный.
4. Серебряный, медный.

2. Укажите вид дифференциальной кривой потенциометрического титрования смеси хлоридов натрия и калия раствором нитрата серебра.



3. Укажите размерность эквивалентной электропроводности.

- |   |   |
|---|---|
| 9. Ом· см.                                | 11. Ом <sup>-1</sup> · моль· см <sup>2</sup> .                |
| 10. Ом <sup>-1</sup> · см <sup>-1</sup> . | 12. Ом <sup>-1</sup> · моль <sup>-1</sup> · см <sup>2</sup> . |

4. Каким должно быть соотношение между потенциалом индикаторного электрода и потенциалом полуволны определяемого иона?

- |                           |                     |
|---------------------------|---------------------|
| 13. $E \approx E_{1/2}$ . | 15. $E < E_{1/2}$ . |
| 14. $E = E_{1/2}$ .       | 16. $E > E_{1/2}$ . |

5. На кондуктометрическое титрование муравьиной кислоты израсходовано 4,2 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия с молярной

концентрацией эквивалента  $0,1100 \text{ моль/дм}^3$ . Рассчитайте массу (г) муравьиной кислоты в анализируемом растворе.

17.  $2,77 \cdot 10^{-1}$ .

19.  $2,12 \cdot 10^{-2}$ .

18.  $2,12 \cdot 10$ .

20.  $2,77 \cdot 10^{-2}$ .

### ВАРИАНТ № 12

1. Укажите электрод, для которого справедливо уравнение Нернста

$$E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

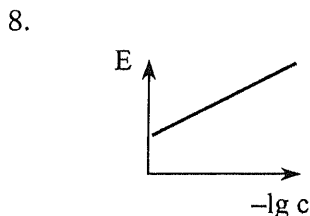
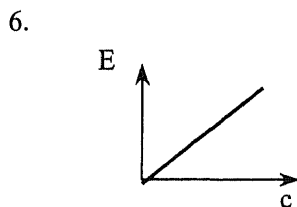
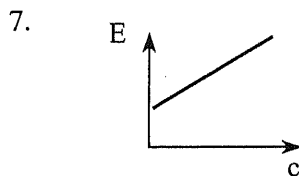
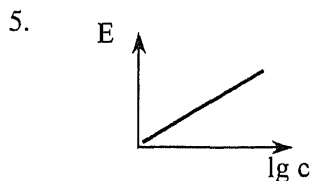
1. Хлоридсеребряный.

3. Железный.

2. Платиновый.

4. Амальгамный.

2. Укажите градуировочный график в методе ионометрии.



3. Закончите формулировку: электроды в ячейках для кондуктометрического титрования изготавливаются из ...

9. ... стекла.

10. ... платины и других благородных металлов.

11. ... активных металлов.

12. ... сталей.



4. Укажите объекты анализа в методе вольтамперометрии.

13. Электролиты.
14. Неэлектролиты.
15. Электроактивные вещества.
16. Индифферентные вещества.

5. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента (моль/дм<sup>3</sup>) раствора иода, если на амперометрическое титрование 30 мг аскорбиновой кислоты  $C_6H_8O_6$  затрачено 5,0 см<sup>3</sup> титранта.

17.  $6,8 \cdot 10^{-2}$ .

19.  $3,4 \cdot 10^{-2}$ .

18.  $3,4 \cdot 10^{-4}$ .

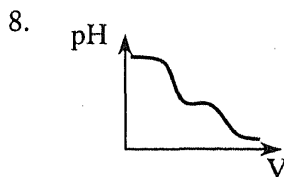
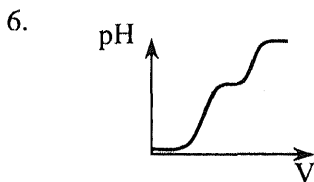
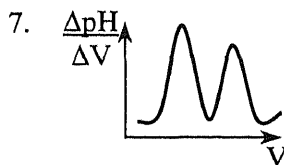
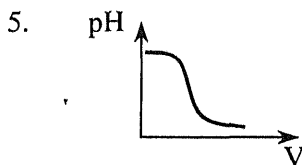
20.  $6,8 \cdot 10^{-1}$ .

### ВАРИАНТ № 13

1. Какие электроды относятся к мембранным электродам.

1. Серебряный, медный.
2. Хлоридсеребряный, каломельный.
3. pH-стеклянный,  $pNO_3$ -стеклянный.
4. Платиновый, графитовый.

2. Укажите интегральную кривую потенциометрического титрования смеси NaOH и  $NH_4OH$  раствором хлористоводородной кислоты.



3. Закончите формулировку: на величину удельной электропроводности влияют природа вещества, а также ...

9. ... температура, природа электродов.
10. ... температура, вязкость раствора.
11. ... концентрация раствора.
12. ... концентрация раствора, температура.

4. Укажите математическую запись уравнения Ильковича.

- |                        |                       |
|------------------------|-----------------------|
| 13. $I = K(c - c_0)$ . | 15. $E = K \cdot c$ . |
| 14. $I = K \cdot c$ .  | 16. $E = K \cdot V$ . |

5. Рассчитайте содержание (мг) яблочной кислоты  $(\text{COOH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{COOH})$  в соке, если на потенциометрическое титрование пробы сока затрачено  $12,5 \text{ см}^3$  раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента  $0,0850 \text{ моль/дм}^3$ .

- |             |            |
|-------------|------------|
| 17. 71,19.  | 19. 7,12.  |
| 18. 142,37. | 20. 47,46. |

#### ВАРИАНТ № 14

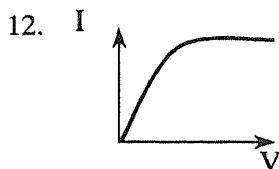
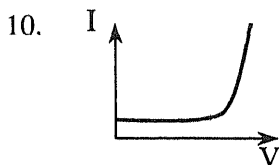
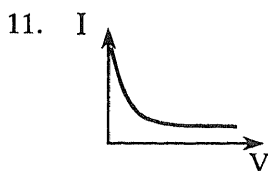
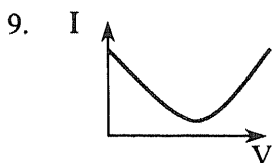
1. Закончите определение: ионометрия – это метод...

1. ... косвенной потенциометрии, в котором потенциал электрода зависит от концентрации ионов.
2. ... прямой потенциометрии, когда в качестве индикаторных применяются ионоселективные электроды.
3. ... прямой вольтамперометрии, когда потенциал микроэлектрода зависит от концентрации ионов.
4. ... измерения концентрации ионов с помощью электродов.

2. По каким формулам рассчитывают константу кондуктометрической ячейки?

- |   |   |
|---|---|
| 5. $K = \frac{\chi}{R}$ или $K = l \cdot S$ .   | 7. $K = \chi \cdot R$ или $K = \frac{l}{S}$ . |
| 6. $K = \frac{\chi}{R}$ или $K = \frac{l}{S}$ . | 8. $K = \chi \cdot S$ или $K = l \cdot S$ .   |

3. Укажите вид кривой амперометрического титрования амилозы раствором иода.



4. Укажите метод косвенного анализа.

13. Титрования.
14. Добавок.
15. Градуировочного графика.
16. Стандартных растворов.

5. Рассчитайте содержание (г) уксусной кислоты в 1 дм<sup>3</sup> маринада, если при титровании 20,0 см<sup>3</sup> маринада раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/дм<sup>3</sup> максимум на дифференциальной кривой титрования соответствует объему титранта 10,6 см<sup>3</sup>.

17. 0,318.

19. 3,18.

18. 0,636.

20. 6,36.

#### ВАРИАНТ № 15

1. Укажите электрод, для которого справедливо уравнение Нернста  $E = K + 0,059 \lg [H^+] = K - 0,059 pH$

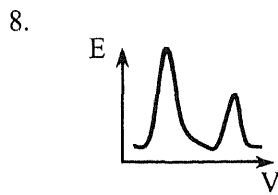
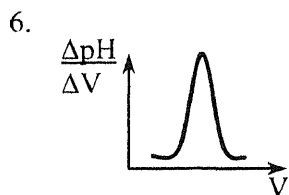
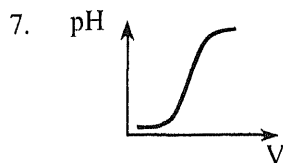
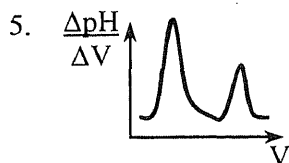
1. Стекланный.

3. Хлоридсеребряный.

2. Платиновый.

4. Серебряный.

2. Какой вид имеет дифференциальная кривая титрования смеси хлористоводородной и муравьиной кислот раствором гидроксида натрия?



3. Что находится в основе идентификации веществ методом вольтамперометрии?

9. Измерение высоты полярографической волны.
10. Измерение силы диффузионного тока.
11. Определение потенциала полуволны.
12. Определение потенциала, соответствующего предельному току.

4. Какой метод потенциометрического анализа относится к косвенному?

13. Градуировка электрода.
14. Титрование.
15. Метод градуировочного графика.
16. Метод добавок.

5. Рассчитайте содержание уксусной кислоты (мг) в пробе, если на ее кондуктометрическое титрование израсходовано  $7,5 \text{ см}^3$  раствора гидроксида натрия с концентрацией  $0,1050 \text{ моль/дм}^3$ .

17.  $4,725 \cdot 10$ .
18.  $4,725 \cdot 10^{-2}$ .
19.  $2,363 \cdot 10$ .
20.  $3,465 \cdot 10^{-1}$ .



# ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

## КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ

*Хроматографические* методы разделения, идентификации и количественного определения основаны на различных скоростях движения отдельных компонентов в потоке подвижной фазы (ПФ) вдоль слоя неподвижной фазы (НФ), причем анализируемые вещества находятся в обеих фазах. Эффективность разделения достигается за счет многократно повторяющихся циклов сорбция-десорбция. При этом компоненты по-разному распределяются между ПФ и НФ в соответствии с их свойствами, в результате происходит разделение.

*Основные преимущества хроматографических методов:*

- ♦ возможность разделения близких по свойствам веществ;
- ♦ высокая эффективность разделения, экспрессность, воспроизводимость, универсальность, возможность автоматизации;
- ♦ возможность идентификации соединений и изучения их физико-химических свойств;
- ♦ высокая чувствительность, широкий предел определяемых концентраций веществ;
- ♦ возможность сочетания с другими физико-химическими методами анализа;
- ♦ применимость для контроля и автоматического управления технологическими процессами.

*Классификация хроматографических методов* осуществляется по различным параметрам: агрегатному состоянию фаз и анализируемых веществ, механизму разделения, способу и целям проведения процесса, аппаратному оформлению и другим. На рис. 34 приведена классификация хроматографических методов по важнейшим признакам.

Выбор хроматографического метода для решения конкретной задачи зависит от природы анализируемых веществ, их агрегатного состояния, физических и химических свойств. Общая схема выбора хроматографического метода представлена на рис. 35.

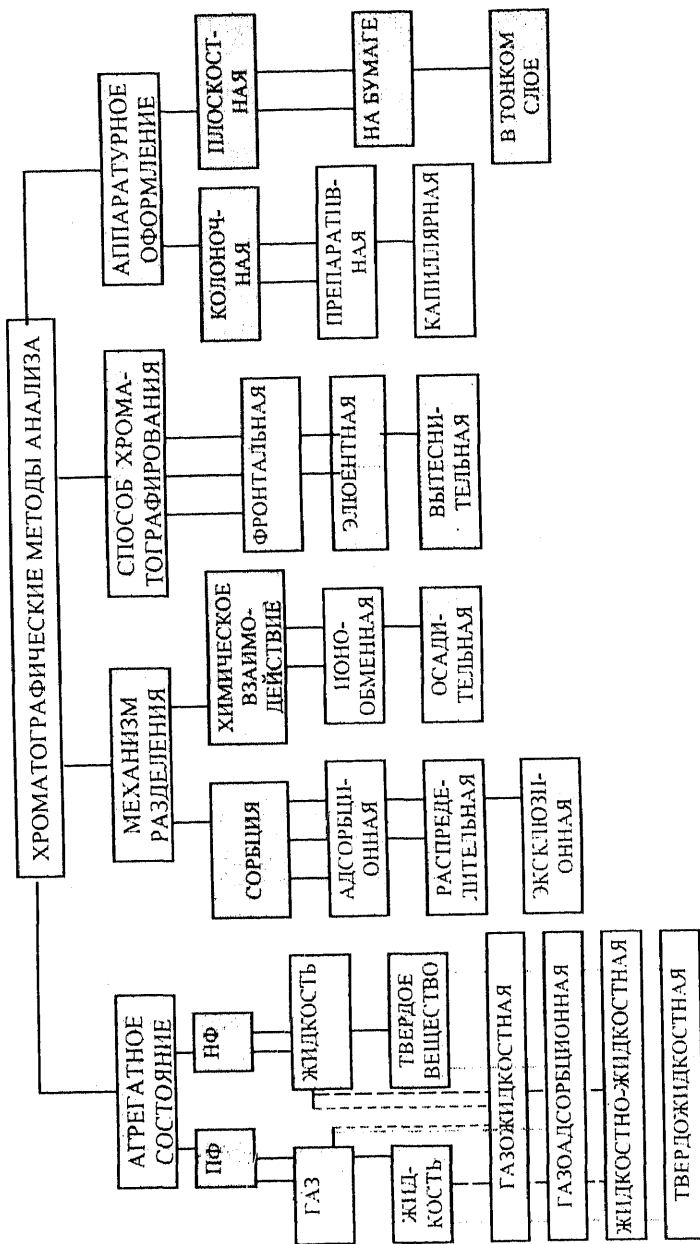


Рис. 3-4. Классификация хроматографических методов анализа

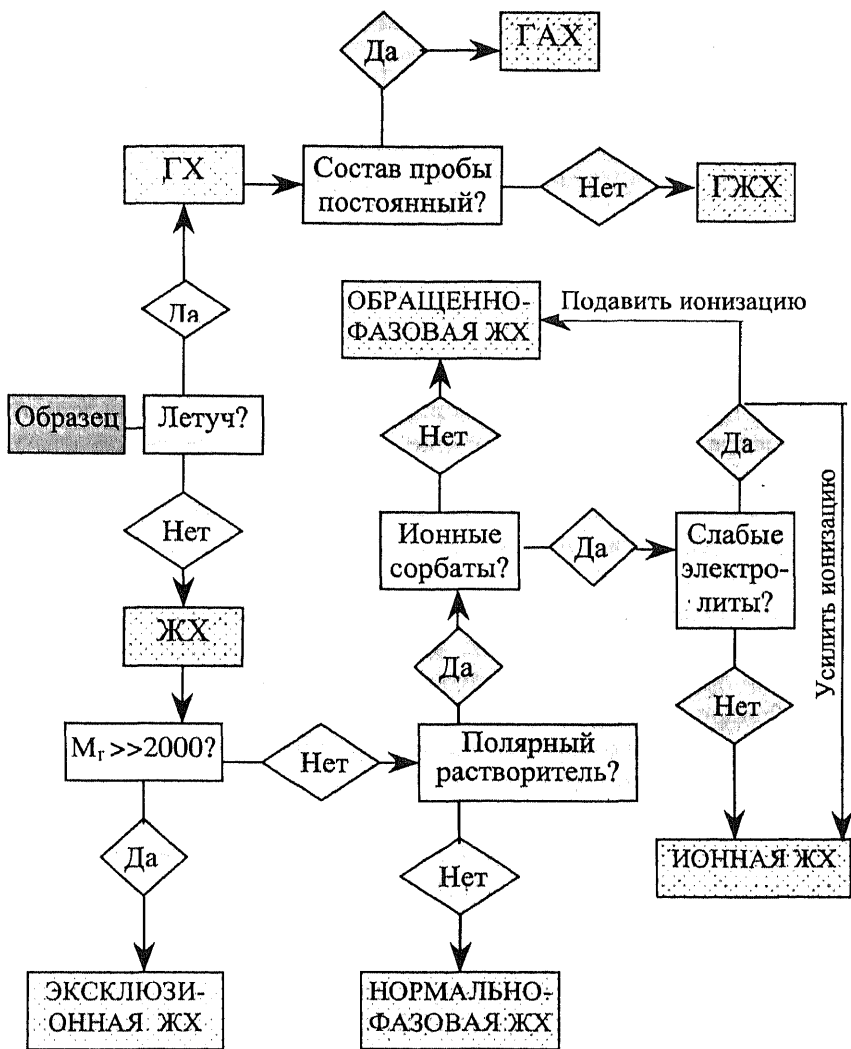


Рис. 35. Схема выбора хроматографического метода анализа:  
 ГХ – газовая хроматография; ГАХ – газоадсорбционная хроматография; ГЖХ – газожидкостная хроматография; ЖХ – жидкостная хроматография

# ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

## ОСНОВЫ МЕТОДА

*Газовая хроматография* – метод разделения летучих термостабильных соединений, основанный на распределении веществ между фазами, одна из которых – газ, другая – твердый сорбент (газоадсорбционная хроматография, ГАХ) или вязкая жидкость, закрепленная на твердом носителе (газожидкостная хроматография, ГЖХ). Газ, с помощью которого анализируемая смесь вводится в колонку, является элюентом. Разделение компонентов смеси происходит вследствие различной адсорбционной способности или растворимости анализируемых веществ при движении их газообразной смеси в колонке с потоком подвижной фазы вдоль неподвижной фазы.

*Объекты анализа* в газовой хроматографии – газы, жидкости и твердые вещества с молекулярной массой  $M_r < 400$  и температурой кипения  $\sim 300^\circ\text{C}$ . При хроматографическом разделении анализируемые соединения не должны подвергаться деструкции.

Особенность ГАХ состоит в том, что в качестве неподвижной фазы применяют адсорбенты с высокой удельной поверхностью. Распределение веществ между подвижной и неподвижной фазами определяется процессом адсорбции. Адсорбция молекул из газовой фазы происходит за счет межмолекулярного взаимодействия, имеющего электростатическую природу. В качестве адсорбентов в методе ГАХ применяют активированные угли, силикагели, оксид алюминия, полимерные соединения (полисорб, хромосорб, порapak).

*К адсорбентам предъявляются следующие требования:*

- ◆ широкие пределы удельной поверхности,
- ◆ селективность по отношению к определяемым компонентам смеси,
- ◆ химическая инертность,
- ◆ химическая и геометрическая однородность,
- ◆ механическая прочность.

В аналитической практике чаще применяют метод ГЖХ. Механизм распределения компонентов смеси между газом-



носителем и неподвижной жидкой фазой основан на их избирательной абсорбции тонкой пленкой жидкости, закрепленной на инертном твердом носителе. Компоненты анализируемой смеси в соответствии с коэффициентами распределения  $K_p$  селективно удерживаются неподвижной фазой. Коэффициент распределения – отношение концентрации вещества в неподвижной жидкой фазе к его концентрации в подвижной фазе:

$$K_p = \frac{c_{\text{НФ}}}{c_{\text{ПФ}}}.$$

В соответствии с  $K_p$  компоненты смеси перемещаются по колонке с различной скоростью. Чем лучше вещество растворяется в неподвижной жидкой фазе, тем выше  $K_p$  и меньше скорость движения вещества, тем дольше оно удерживается в колонке.

Известно более 100 жидких фаз. *Неподвижная жидкая фаза должна отвечать следующим требованиям:*

- ◆ обеспечивать селективность разделения за счет различной растворимости компонентов смеси;
- ◆ иметь небольшую вязкость;
- ◆ быть химически инертной;
- ◆ образовывать равномерную пленку на носителе.

Различают жидкие фазы трех типов: неполярные (насыщенные углеводороды), умеренно полярные (сложные эфиры, нитрилы) и полярные (полигликоли, гидроксилламины).

**Устройство газового хроматографа** (рис. 36). Газ-носитель из баллона 1 непрерывно с постоянной скоростью, которую обеспечивает редуктор 2, поступает в хроматографическую колонку 5. Анализируемая проба системой ввода 3 или через резиновую прокладку испарителя 4 подается в поток газа-носителя. Для мгновенного испарения пробы температура в испарителе поддерживается термостатом 9. Пары анализируемой пробы переносятся газовым потоком в хроматографическую колонку 5, которая также термостатируется в соответствии с условиями анализа. В колонке происходит разделение компонентов анализируемой смеси. Система детектирования состоит из детектора 6 с усилителем сигнала и регистрирующего устройства 7. Сигнал детекто-

ра фиксируется системой регистрации и обрабатывается вычислительным интегратором 8.

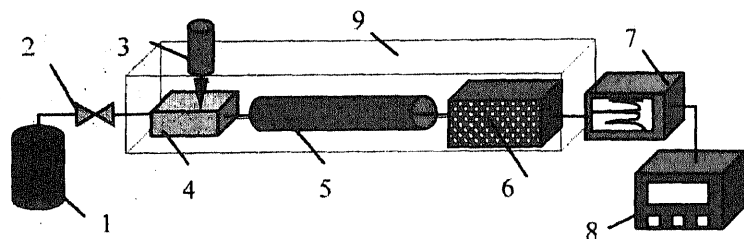


Рис. 36. Схема газового хроматографа: 1 – баллон с газом-носителем; 2 – редуктор; 3 – система ввода пробы; 4 – испаритель; 5 – хроматографическая колонка; 6 – детектор; 7 – система регистрации аналитического сигнала; 8 – вычислительный интегратор; 9 – термостат

Выбор *газа-носителя* обусловлен эффективностью хроматографической колонки, чувствительностью и принципом действия детектора.

*Газ-носитель должен отвечать следующим требованиям:*

- ◆ обеспечивать эффективное разделение компонентов смеси;
- ◆ соответствовать чувствительности и типу детектора;
- ◆ быть химически и адсорбционно инертным по отношению к разделяемым веществам, материалу колонки и детектора;
- ◆ быть химически чистым.

В качестве подвижной фазы применяют гелий, азот, аргон, водород (в момент образования), углекислый газ, воздух.

*Система ввода пробы* должна обеспечивать высокую точность ввода пробы, минимальный вклад в размывание пиков, хорошую воспроизводимость. Пробу вводят в *испаритель* (устройство для испарения пробы) микрошприцем через самоуплотняющуюся мембрану или специально встроенными кранами.

*Хроматографические колонки* изготавливают из нержавеющей стали, меди, бронзы, стекла, кварца. Материал колонки должен быть инертным по отношению к определяемым веществам. Колонки могут быть U и W-образные, спиралевидные, прямые. Выбор формы зависит от условий анализа. Различают насадочные (диаметр  $d = 3-6$  мм, длина  $l$  до 10 м), микронасадочные

( $d = 0,2\text{--}2$  мм,  $\ell = 10\text{--}30$  м) и капиллярные ( $d = 0,001\text{--}0,2$  мм,  $\ell = 30\text{--}100$  м) колонки. Насадочные и микронасадочные колонки заполняют адсорбентом (ГАХ) или сорбентом, поверхность которого обработана вязкой жидкостью – неподвижной фазой (ГЖХ). Капиллярные колонки применяются только в газожидкостном варианте, носитель неподвижной фазы – стенки колонки.

Газ с разделенными компонентами на выходе из колонки называется *элюатом*. Элюат поступает в систему детектирования.

*Детектор* регистрирует в потоке газа-носителя разделенные компоненты смеси и преобразует количество и качество выходящих из колонки газов в определенный аналитический сигнал. Различают интегральные и дифференциальные, потоковые и концентрационные детекторы. Наиболее распространены катарометр, детекторы пламенно-ионизационный и электронного захвата.

Катарометр – универсальный детектор, действие которого основано на сравнении теплопроводности двух газовых потоков: газа-носителя и смеси газа-носителя с анализируемым компонентом.

Пламенно-ионизационный детектор наиболее чувствителен; его действие основано на ионизации органических горючих веществ в воздушно-водородном пламени и измерении величины ионного тока.

Работа детектора электронного захвата основана на ионизации газа-носителя электронами. Определяемое соединение захватывает электроны, ионизационный ток детектора уменьшается.

*Система регистрации сигнала.* Электрический сигнал через усилитель поступает на регистрирующий прибор (самопишущий потенциометр). Показания детектора регистрируются в виде хроматограмм. В систему детектирования может быть включен электронный интегратор, измеряющий параметры хроматографических пиков.

*Хроматограмма* – графическая зависимость сигнала детектора от времени. Основные характеристики хроматограммы – объем (время) удерживания, высота и площадь пика (рис. 37).

*Идентификация.* Качественной характеристикой хроматограммы является объем или время удерживания. Объем удерживания ( $V_{уд.}$ ) – это объем газа, прошедший через колонку с момен-

та ввода пробы до максимального выхода компонента из колонки. Время удерживания ( $\tau_{уд}$ ) – время от момента ввода пробы до максимума пика на хроматограмме. Объем удерживания рассчитывают по времени удерживания:

$$V_{уд} = \tau_{уд} \cdot v,$$

где  $v$  – объемная скорость газа-носителя,  $см^3/с$ .

Время удерживания зависит от природы вещества, природы и типа сорбента, температуры колонки и испарителя, размеров колонки, природы и скорости газа-носителя.

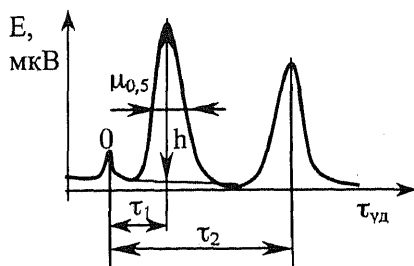


Рис. 37. Дифференциальная хроматограмма:  $\tau_{уд}$  – время удерживания вещества;  $h$  – высота пика;  $\mu_{0,5}$  – ширина пика, измеренная на середине высоты; 0 – момент ввода пробы

В основе идентификации веществ находятся:

- ♦ сравнение времени удерживания определяемого компонента и стандартного вещества при условии, что анализ выполнен в строго идентичном режиме;
- ♦ сопоставление времени удерживания определяемого компонента с табличными данными;
- ♦ применение веществ-тестеров, их добавление к пробе увеличивает параметры хроматографического пика.

**Количественный анализ.** Количественные характеристики хроматограммы – высота и площадь поверхности пика. Площадь пика пропорциональна количеству вещества, ее рассчитывают как произведение высоты пика ( $h$ ) и ширины ( $\mu_{0,5}$ ), измеренной на середине высоты:

$$S = h \cdot \mu_{0,5}.$$

*Методы количественного определения.*

**Метод нормировки.** Рассчитывают площади всех пиков, сумму площадей пиков принимают за 100 %. Массовую долю каждого компонента в смеси ( $\omega_i$ , %) вычисляют по формуле:

$$\omega_i = S_i \cdot 100 / \sum_{i=1}^n S_n ,$$

где  $S_i$  – площадь пика определяемого компонента, мм<sup>2</sup>;  $\sum_{i=1}^n S_n$  – сумма площадей всех пиков, мм<sup>2</sup>.

*Метод абсолютной градуировки.* Для серии стандартных растворов в идентичных условиях получают хроматограммы и рассчитывают площади пиков. Строят градуировочный график в координатах  $S = f(c)$ . По хроматограмме анализируемого вещества рассчитывают площадь пика и по градуировочному графику находят его концентрацию. Этот метод наиболее пригоден для серийных анализов.

*Метод внутреннего стандарта.* В анализируемую пробу вводят известное количество стандартного вещества, образующего на хроматограмме отдельный пик. Измеряют параметры пиков стандартного и анализируемого веществ, рассчитывают площади пиков. Массовую долю компонента в пробе ( $\omega_i$ , %) вычисляют по формуле:

$$\omega_i = \frac{S_i}{S_{ст}} \cdot r \cdot 100 ,$$

где  $S_i$  и  $S_{ст}$  – площади пиков анализируемого и стандартного веществ соответственно, мм<sup>2</sup>;  $r$  – отношение массы стандарта к массе пробы.

## Лабораторная работа № 67

### АНАЛИЗ СМЕСИ СПИРТОВ

Определение основано на непосредственном хроматографировании смеси алифатических спиртов с последующим их детектированием пламенно-ионизационным детектором. Разделение смеси спиртов происходит вследствие различной растворимости компонентов в неподвижной жидкой фазе (полиэтиленгликоль,) при движении газообразной смеси в потоке газа-носителя.

**Ц е л ь р а б о т ы:** овладеть навыками идентификации и определить содержание спиртов в смеси методом газожидкостной хроматографии.

### Приборы, посуда и реактивы

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Хроматографическая колонка (длина 3000 мм, диаметр 4 мм).

Неподвижная фаза – полиэтиленгликоль Carbowax 4000 в количестве 15 % от массы твердого носителя.

Твердый носитель неподвижной фазы – диатомитовый кирпич с диаметром частиц 0,25–0,50 мм.

Газ-носитель – гелий.

Микрошприц вместимостью 10 мм<sup>3</sup>.

Металлическая линейка.

Анализируемая смесь спиртов.

*Условия хроматографирования:* температура испарителя 150 °С; температура термостата колонки 150 °С; температура термостата детектора 180 °С; скорость газа-носителя и водорода 100 см<sup>3</sup>/мин; скорость воздуха 500 см<sup>3</sup>/мин; скорость движения ленты самописца 10 мм/мин.

### Порядок выполнения работы

**Анализ.** Перед выполнением работы необходимо изучить инструкцию к хроматографу. Включают прибор согласно инструкции. После установления на хроматограмме стабильной нулевой линии в канал испарителя микрошприцем вводят анализируемую смесь спиртов, объем пробы 1,00 мм<sup>3</sup>. Получают хроматограмму, которая описывает зависимость аналитического сигнала от времени удерживания. Отключают прибор согласно инструкции. По хроматограмме выполняют качественный и количественный анализ. Варианты хроматограмм представлены на рис. 38–45.

#### **Обработка хроматограммы.**

♦ По полученной хроматограмме находят время удерживания для каждого компонента смеси:

$$\tau_{\text{уд}} = \ell / v,$$

где  $\ell$  – расстояние с момента ввода пробы до появления максимума на хроматограмме, мм;  $v$  – скорость движения ленты самописца, мм/мин.

♦ По времени удерживания спиртов (табл. 27) идентифицируют спирты, содержащиеся в анализируемой смеси.

Таблица 27

Время удерживания спиртов

Спирт	$\tau_{\text{уд.}}, \text{с}$	Спирт	$\tau_{\text{уд.}}, \text{с}$
$\text{CH}_3\text{OH}$	75	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	270
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	90	Изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	320
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	130	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	390
Изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	200	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	480

♦ Методом нормировки находят содержания спиртов в пробе. Для этого измеряют геометрические параметры пиков и рассчитывают площади всех пиков на хроматограмме, сумму площадей пиков принимают за 100 %.

Массовую долю каждого спирта в смеси ( $\omega_i$ , %) вычисляют по формуле:

$$\omega_i = S_i \cdot 100 / \sum_{i=1}^n S_n,$$

где  $S_i$  – площадь пика определяемого компонента,  $\text{мм}^2$ ;  $\sum_{i=1}^n S_n$  – сумма площадей всех пиков,  $\text{мм}^2$ .

♦ Результаты анализа оформляют в виде таблицы.

Спирт	$\tau_{\text{уд.}}, \text{с}$	Высота пика $h, \text{мм}$	Ширина пика $\mu_{0.5}, \text{мм}$	Площадь пика $S, \text{мм}^2$	Массовая доля спирта $\omega, \%$

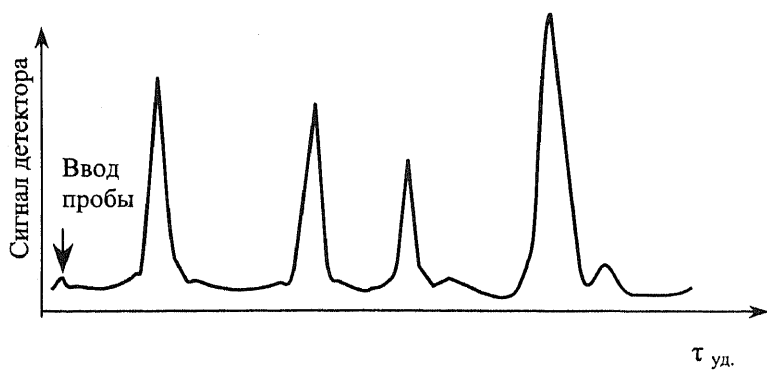


Рис. 38. Вариант 1

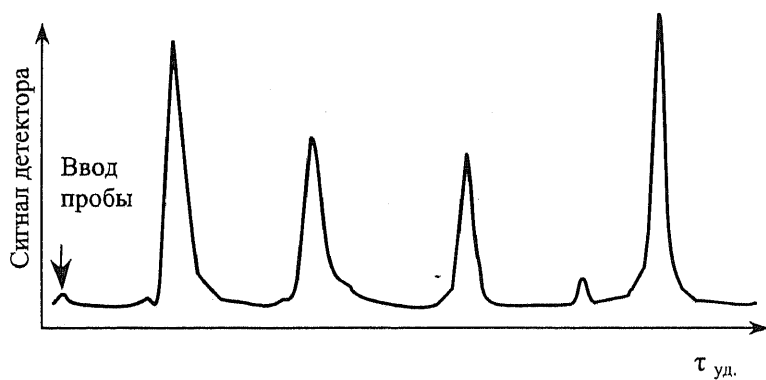


Рис. 39. Вариант 2

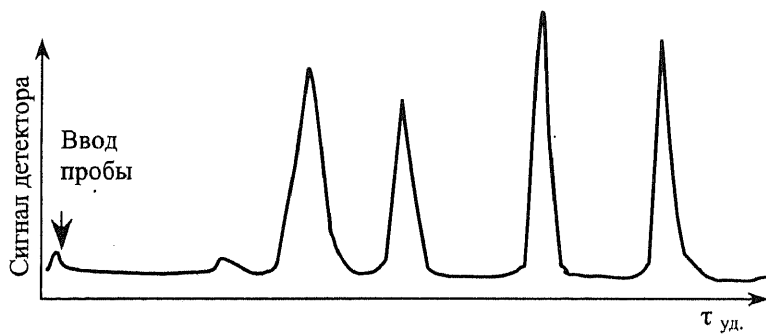


Рис. 40. Вариант 3



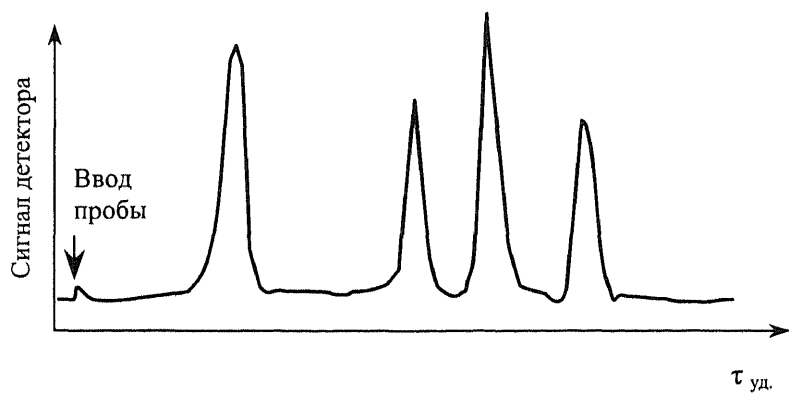


Рис. 41. Вариант 4

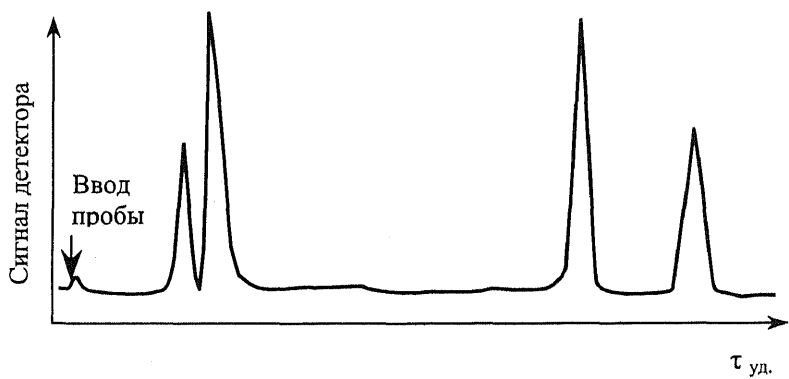


Рис. 42. Вариант 5

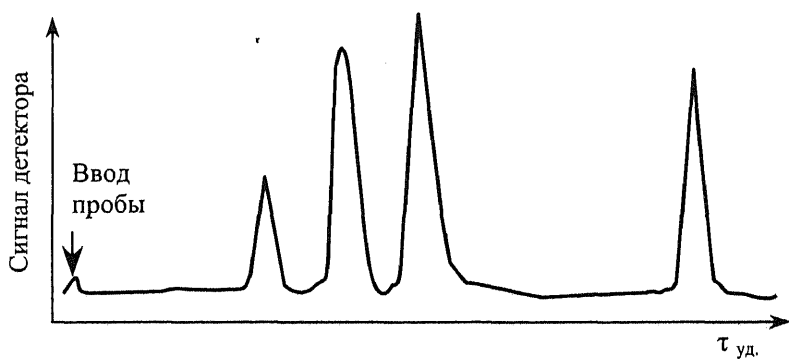


Рис. 43. Вариант 6

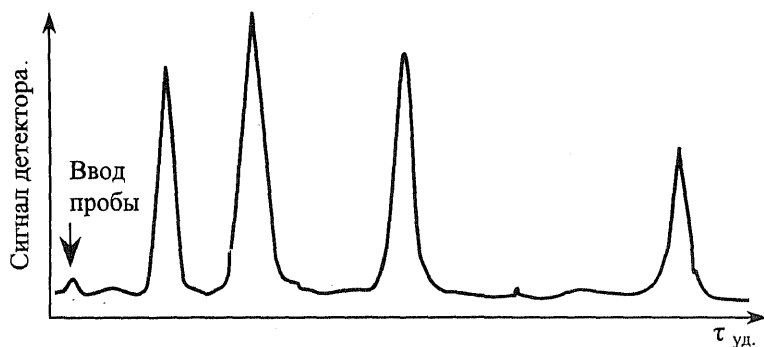


Рис. 44. Вариант 7

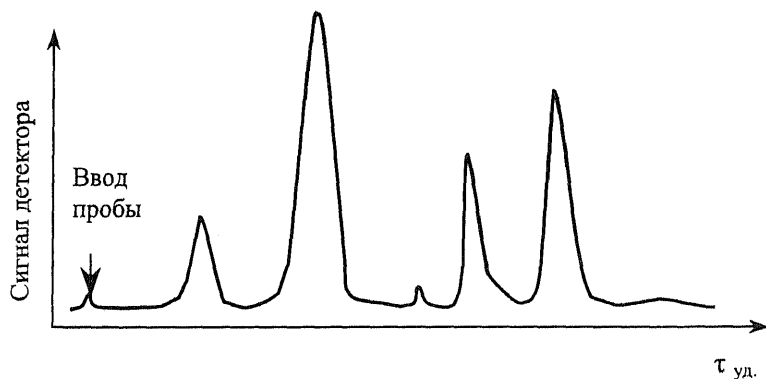


Рис. 45. Вариант 8

### Лабораторная работа № 68

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ХЛЕБЕ

При брожении теста в результате химических и биохимических превращений образуются органические кислоты и их изомеры (уксусная, пропионовая, масляная, валериановая, изовалериановая и др.). Присутствие кислот в готовом продукте обуславливает органолептические свойства хлебобулочных изделий.

При определении органических кислот возникают затруднения, связанные с их извлечением и последующей очисткой от примесей. Особенно важна тщательная очистка в хроматографи-

ческих методах анализа. Извлечение органических кислот из полуфабрикатов и продуктов хлебопекарного производства основано на их различной растворимости в воде, спиртах и эфирах.

Распространенным методом выделения органических кислот является экстракция изопропиловым или втор.бутиловым спиртами.

**Ц е л ь р а б о т ы:** овладеть приемами пробоподготовки и методом газовой хроматографии определить содержание летучих органических кислот в хлебе.

### Приборы, посуда и реактивы

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Хроматографическая колонка (длина 2000 мм, диаметр 4 мм).

Неподвижная жидкая фаза – полиэтиленгликольадипинат в количестве 15 % от массы твердого носителя.

Твердый носитель неподвижной фазы – хромосорб W.

Газ-носитель – азот.

Микрошприц вместимостью 10 мм<sup>3</sup>.

Технические весы 3-го класса точности.

Вибросмеситель.

Водяная баня.

Фарфоровая ступка с пестиком.

Фарфоровая чашка диаметром 10 см.

Бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Коническая колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Мерный цилиндр вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Воронка диаметром 9 см.

Изопропиловый или втор.бутиловый спирт квалификации х.ч.

Раствор ортофосфорной кислоты с массовой долей 5,0 %.

Раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Спиртовой раствор фенолфталеина с массовой долей 0,1 %.

Стандартные образцы уксусной, пропионовой, масляной, валериановой, изовалериановой кислот квалификации хроматографически чистые.

Фильтровальная бумага.

*Условия хроматографирования:* температура испарителя 150 °С; температура термостата колонки 120 °С; температура термостата детектора 150 °С; скорость газа-носителя и водорода 50 см<sup>3</sup>/мин; скорость воздуха 500 см<sup>3</sup>/мин; скорость движения ленты самописца 10 мм/мин.

#### Порядок выполнения работы

**Пробоподготовка.** Массу навески хлеба (20±0,01) г растирают в фарфоровой ступке с 50 см<sup>3</sup> изопропилового (или втор.бутилового) спирта. Полученную суспензию количественно переносят в коническую колбу и экстрагируют на вибросмесителе 15 мин. После отстаивания спиртовой экстракт фильтруют через бумажный фильтр в сухую фарфоровую чашку.

К остатку мякиша добавляют 20 см<sup>3</sup> изопропилового (или втор.бутилового) спирта, экстрагируют, отстаивают и фильтруют. Каждую порцию экстракта титруют раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина. Кислоты экстрагируют до их полного отсутствия в пробе (по результатам титрования). Проводят еще 3—4 последовательных экстракции подкисленным изопропиловым (или втор.бутиловым) спиртом, нагретым до 80 °С. Для подкисления спирта в каждую порцию добавляют по 0,30 см<sup>3</sup> раствора ортофосфорной кислоты.

Полученные экстракты выпаривают в потоке воздуха при комнатной температуре (20±5) °С. Сухой остаток растворяют в 5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.



Экстракты следует выпаривать в вытяжном шкафу при включенной вентиляции!

**Анализ.** В испаритель хроматографа микрошприцем поочередно вводят по 1,00 мм<sup>3</sup> стандартных образцов кислот. Получают отдельные пики соответствующих кислот.

Анализируемую пробу (1,00 мм<sup>3</sup>) микрошприцем вводят в испаритель хроматографа. Получают хроматограмму, по которой идентифицируют и определяют содержание каждой кислоты в смеси.

**Обработка хроматограммы.** Летучие органические кислоты идентифицируют сравнением времени удерживания компонентов анализируемой пробы хлеба со стандартными образцами хроматографически чистых кислот.

Относительное содержание (массовую долю) кислот в пробе рассчитывают методом нормировки по количественным параметрам пиков соответствующих кислот. Концентрацию кислот находят методом абсолютной градуировки; предварительно строят градуировочный график по растворам кислот, приготовленным из стандартных образцов.

#### Лабораторная работа № 69

### ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ В КОНЬЯКЕ, КОНЬЯЧНОМ СПИРТЕ И СПИРТЕ-СЫРЦЕ

Вкус и ароматические свойства коньяка определяются качеством сырья (коньячный спирт, спирт-сырец), содержащего большое число легколетучих веществ. Эти соединения образуются в результате биохимических процессов при получении и переработке спирта.

Газохроматографический метод позволяет идентифицировать до 20 компонентов (спирты, эфиры, альдегиды, кетоны) спиртовой фракции, полученной при обезвоживании продукта. В состав летучих компонентов коньяка, коньячного спирта и спирта-сырца входят альдегиды (ацеталь, ацетальдегид), спирты  $C_1$ – $C_5$  нормального и изомерного строения, эфиры уксусной кислоты.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить приемы пробоподготовки и идентифицировать летучие вещества в коньяке, коньячном спирте или спирте-сырце методом газожидкостной хроматографии.

#### Приборы, посуда и реактивы

Газовый хроматограф с детектором по теплопроводности;  
Хроматографическая колонка (длина 4000 мм, диаметр 4 мм).  
Неподвижная жидкая фаза – триэтаноламин в количестве 10 % от массы твердого носителя.

Твердый носитель неподвижной фазы — диатомитовый кирпич с диаметром частиц 0,25–0,5 мм.

Газ-носитель — гелий.

Микрошприц вместимостью 10 мм<sup>3</sup>.

Мерная пипетка вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Химический стакан вместимостью 200 см<sup>3</sup>.

Делительная воронка вместимостью 200 см<sup>3</sup>.

Карбонат калия безводный квалификации х.ч.

Стандартные образцы ацетальдегида, ацетала, метилацетата, этилацетата, н.пропилацетата, изопропилацетата, изобутилацетата, метилового, этилового, н.пропилового, изопропилового, н.бутилового, изобутилового, втор.бутилового и изопентилового спиртов квалификации хроматографически чистые.

*Условия хроматографирования:* температура испарителя 200 °С; температура термостата колонки 85 °С; температура термостата детектора 120 °С; скорость газа-носителя 80 см<sup>3</sup>/мин; скорость движения ленты самописца 4 мм/мин.

### Порядок выполнения работы

**Пробоподготовка.** В химический стакан помещают 100,00 см<sup>3</sup> анализируемого коньяка или спирта, насыщают карбонатом калия до расслаивания системы, количественно переносят в делительную воронку, экстрагируют и отделяют водную фракцию от спиртовой, водную фракцию удаляют.

**Анализ.** Колонку хроматографа предварительно продувают газом-носителем в течение 2 ч. В испаритель хроматографа микрошприцем поочередно вводят стандартные образцы определяемых летучих веществ.

Спиртовую фракцию пробы (0,05–0,10 см<sup>3</sup>) микрошприцем вводят в испаритель хроматографа. Хроматограмму записывают 1 ч. Основные вещества элюируются в течение 30 мин, остальное время затрачивается на выход воды.

**Обработка хроматограммы.** Летучие компоненты идентифицируют, сравнивая относительное время удерживания на три-

этанолamine стандартных компонентов ( $\tau$ ) и эталона – этилового спирта ( $\tau_0$ ). В табл. 28 приведено относительное время удерживания ( $\tau/\tau_0$ ) некоторых летучих альдегидов, эфиров и спиртов в указанных условиях хроматографирования.

Таблица 28

Время удерживания летучих веществ по отношению  
к этиловому спирту

Идентифицируемое вещество	$\tau/\tau_0$	Идентифицируемое вещество	$\tau/\tau_0$
Ацетальдегид	0,11	Метиловый спирт	0,87
Метилацетат	0,25	Изопропиловый спирт	0,92
Ацеталь	0,28	Этиловый спирт	1,00
Этилацетат	0,31	втор.Бутиловый спирт	1,40
Изопропилацетат	0,35	н.Пропиловый спирт	1,55
н.Пропилацетат	0,45	Изобутиловый спирт	1,80
Изобутилацетат	0,58	н.Бутиловый спирт	2,50
н.Бутилацетат	0,73	Изопентиловый спирт	3,30

### Лабораторная работа № 70

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФИРОВ В СПИРТАХ

Биохимические процессы брожения при тепловой обработке бражки приводят к взаимодействию спиртов с органическими кислотами, в результате образуются простые и сложные эфиры. Эфиры характеризуются летучестью и высокой упругостью насыщенных паров.

Эфиры опасны для здоровья человека, органолептически их трудно обнаружить. Особенно токсичны эфиры, содержащиеся в медицинском спирте и предназначенные для приготовления фармацевтических препаратов (настоек, экстрактов).

Определение эфиров заключается в непосредственном хроматографировании анализируемого спирта.

**Ц е л ь   р а б о т ы:** освоить методику идентификации и определить содержание эфиров (диэтилового, метил- и этилацетата)

в спирте-сырце и спирте-ректификате методом газожидкостной хроматографии.

### Приборы, посуда и реактивы

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Хроматографическая колонка (длина 1000 мм, диаметр 3 мм).

Неподвижная фаза — полиэтиленгликоль-300 в количестве 15 % от массы твердого носителя.

Твердый носитель неподвижной фазы — цеолит 545 с размером зерен 0,25–0,31 мм.

Газ-носитель — гелий.

Микрошприц вместимостью 10 мм<sup>3</sup>.

Стандартные образцы диэтилового эфира, метилацетата и этилацетата квалификации хроматографически чистые.

*Условия хроматографирования:* температура испарителя 120 °С; температура термостата колонки 70 °С; температура термостата детектора 120 °С; скорость газа-носителя и водорода 50 см<sup>3</sup>/мин; скорость воздуха 500 см<sup>3</sup>/мин; скорость движения ленты самописца 12 мм/мин.

### Порядок выполнения работы

**Хроматографирование.** После установления на хроматограмме стабильной нулевой линии в испаритель хроматографа микрошприцем поочередно вводят по 1,00 мм<sup>3</sup> стандартных растворов эфиров и 1,00 мм<sup>3</sup> анализируемого спирта.

**Анализ.** Измеряют время удерживания эфиров на стандартной и исследуемой хроматограммах. Сравнивая время удерживания каждого эфира со стандартным, идентифицируют компоненты анализируемого спирта.

Содержание эфиров в пробе находят методом абсолютной градуировки. Для построения градуировочного графика в испаритель хроматографа микрошприцем поочередно вводят 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 и 0,50 мм<sup>3</sup> каждого эфира. Получают стандартные хроматограммы для соответствующих эфиров. Измеряют количе-



ственные характеристики хроматограмм и рассчитывают площади пиков. Для каждого эфира строят график зависимости площади пиков от массы эфира.

Вычисляют площадь пика эфира на хроматограмме анализируемого спирта и по градуировочному графику находят массу каждого эфира.

**Расчет.** Объемную долю эфира в спирте ( $V$ , %) рассчитывают по формуле:

$$V = \frac{m_x \cdot 100}{m},$$

где  $m_x$  – масса эфира, найденная по градуировочному графику, г;  
 $m$  – масса хроматографируемой пробы, г.

### Лабораторная работа № 71

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ КИСЛОТ В СТЕРИЛИЗОВАННОМ МОЛОКЕ

При термической обработке молока ( $120^\circ\text{C}$ ) образуются летучие кислоты – муравьиная, уксусная, масляная, пропионовая, пировиноградная, молочная.

Определение летучих кислот в молоке заключается в их предварительной экстракции смесью эфиров, отгонке растворителей и хроматографировании полученного экстракта.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить приемы пробоподготовки молока и определить содержание летучих кислот газохроматографическим методом.

#### Приборы, посуда и реактивы

Газовый хроматограф с детектором по теплопроводности.  
Хроматографическая колонка (длина 2000 мм, диаметр 4 – 6 мм).

Неподвижная фаза – цианоэтилированный маннит или полиэтиленгликольадипинат в количестве 15 % от массы твердого носителя.

Твердый носитель неподвижной фазы – хромосорб W.

Газ-носитель – гелий.

Микрошприц вместимостью 10 мм<sup>3</sup>.

Вибросмеситель.

Мерная колба вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Мерные пипетки вместимостью 1, 50 и 100 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Мерные цилиндры вместимостью 10, 50 и 100 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Делительная воронка вместимостью 300 см<sup>3</sup>.

Воронка диаметром 9 см.

Шпатель.

Этиловый спирт, диэтиловый эфир и петролейный эфир квалификации х.ч.

Раствор серной кислоты с массовой долей 5,0 %.

Раствор хлористоводородной кислоты с концентрацией 5,0 моль/дм<sup>3</sup>.

Спиртовой раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Спиртовой раствор фенолфталеина с массовой долей 0,1 %.

Сульфат натрия квалификации х.ч.

Стандартные образцы муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, пировиноградной и молочной кислот.

Фильтровальная бумага.

*Условия хроматографирования:* температура испарителя 120 °С; температура термостата колонки 60–80 °С; температура термостата детектора 120 °С; скорость газа-носителя 50 см<sup>3</sup>/мин; скорость движения ленты самописца 10 мм/мин.

#### Порядок выполнения работы

**Пробоподготовка.** Пробу стерилизованного молока (объем 100,00 см<sup>3</sup>) подкисляют 5 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты, смесь фильтруют через бумажный фильтр, 50,00 см<sup>3</sup> фильтрата помещают в делительную воронку, добавляют 5 см<sup>3</sup> раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 50 см<sup>3</sup> этилового спирта, экстрагируют на вибросмесителе 5 мин. Прибавляют по 100 см<sup>3</sup> диэтилового и петролейного эфиров и

экстрагируют 5 мин. Разделяют водную и органическую фазы, водный раствор удаляют, экстракты нейтрализуют спиртовым раствором NaOH по фенолфталеину. Растворители отгоняют или выпаривают в потоке воздуха при комнатной температуре.



Выпаривание необходимо выполнять в вытяжном шкафу при включенной вентиляции!

Экстракт небольшими порциями эфира количественно переносят в мерную колбу, подкисляют 0,2 см<sup>3</sup> раствора HCl, обезвоживают раствор сульфатом натрия (соль добавляют на кончике шпателя) и доводят до метки эфиром.

**Анализ.** Стандартные образцы летучих кислот (объем 1,00 мм<sup>3</sup>) поочередно вводят в испаритель и хроматографируют. Получают отдельные пики соответствующих кислот.

Эфирный раствор (объем 1,00 мм<sup>3</sup>) микрошприцем вводят в испаритель и хроматографируют в идентичных условиях. Продолжительность анализа 60 мин.

Измеряют параметры стандартной и исследуемой хроматограмм и на их основании идентифицируют и количественно определяют кислоты

**Обработка хроматограммы.** Летучие органические кислоты идентифицируют сравнением времен удерживания компонентов анализируемой пробы молока со стандартными образцами хроматографически чистых кислот.

Содержание (массовую долю) кислот в молоке находят методом нормирования по количественным параметрам пиков соответствующих кислот.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. На чем основан газохроматографический метод анализа?
  2. Какие известны виды газохроматографического анализа?
  3. Каков механизм разделения веществ?
  4. Какие вещества являются объектами анализа?
  5. Какова принципиальная схема газового хроматографа?
- Каково назначение основных узлов прибора?

6. Какие требования предъявляются к газу-носителю?
7. Какие вещества применяются в качестве сорбентов и неподвижных жидких фаз?
8. Какие требования предъявляются к неподвижным фазам?
9. По каким параметрам классифицируют хроматографические колонки?
10. Какие типы детекторов применяются в газовых хроматографах?
11. Каковы основные характеристики хроматограммы?
12. Как выполняется качественный и количественный газохроматографический анализ?
13. Что называется временем удерживания? Какие параметры и как влияют на время удерживание компонента в колонке?
14. Какие известны методы количественного анализа?
15. В чем состоят преимущества газохроматографического анализа?

## ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

### ОСНОВЫ МЕТОДА

*Ионообменная хроматография* – метод разделения и анализа веществ, основанный на эквивалентном обмене ионов анализируемой смеси и ионообменника (ионита). Происходит обмен ионами между фазами гетерогенной системы. Неподвижной фазой являются иониты; подвижной, как правило, вода, т.к. этот элюент обладает хорошими растворяющими и ионизирующими свойствами. Соотношение концентраций обменивающихся ионов в растворе и в фазе сорбента (ионита) определяется ионообменным равновесием.

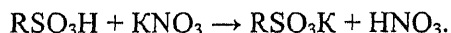
*Иониты* – полимеры природного и синтетического, органического и минерального происхождения, содержащие ионогенные группы. Иониты имеют разветвленную матричную структуру, в состав которой входят фиксированные ионы. В зависимости от заряда иона матрица имеет положительный или отрицательный заряд, который компенсируется подвижными противоионами.

Наличие в матрице фиксированных ионов (гидрофильных групп) определяет основное физическое свойство ионитов – способность матрицы к набуханию. При этом смола превращается в полиэлектролит, объем ионообменника увеличивается в несколько раз.

В соответствии со свойствами и природой иониты классифицируются на следующие группы.

1. *Катиониты* – в состав матрицы входят фиксированные ионогенные группы кислотного характера:  $-\text{SO}_3^-$ ;  $-\text{PO}_3^{2-}$ ;  $-\text{COO}^-$  и другие; противоионы –  $\text{H}^+$ ;  $\text{Na}^+$ ;  $\text{K}^+$  и другие. Например, катионит КУ-2 – это сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола  $\text{RSO}_3\text{H}$  в Н-форме, где R – матрица полимера.

На катионите протекают гетерогенные реакции катионного обмена:



Элюат (раствор, выходящий из колонки) – раствор кислоты.

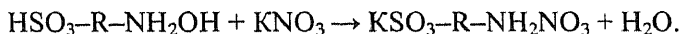
2. *Аниониты* – в составе матрицы находятся фиксированные аммонийные основания:  $-\text{NH}_3^+$ ;  $=\text{NH}_2^+$ ;  $\equiv\text{NH}^+$  и другие; противоионы –  $\text{OH}^-$ ;  $\text{Cl}^-$  и другие. Например, анионит АН-1 имеет формулу  $\text{RNH}_2\text{OH}$  в ОН-форме.

На анионите протекают реакции обмена анионами:



Элюат – раствор щелочи.

3. *Амфолиты* – содержат одновременно группы кислотного и основного характера. На этих смолах протекают реакции обмена катионами и анионами:



Элюатом является элюент (вода).

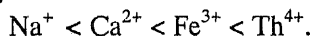
Перед анализом ионит переводят в активную (рабочую) форму: катионит в Н-форму, анионит в ОН-форму. Для этого через колонку пропускают раствор кислоты или щелочи соответственно.

После ионообменной реакции элюат анализируют титриметрическими, электрохимическими, спектральными и другими методами.

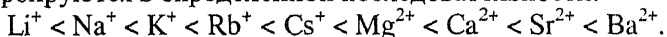
Способность ионитов к ионному обмену количественно определяется обменной емкостью. *Полная динамическая обменная*

*емкость* — количество моль-эквивалентов иона, поглощаемого 1 г сухого ионита (весовая емкость, моль-экв/г) или 1 см<sup>3</sup> набухшей смолы (объемная емкость, моль-экв/см<sup>3</sup>).

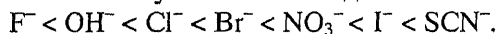
Применение в анализе ионообменников позволяет проводить разделение и селективное определение ионов в смеси. Хроматографическое разделение ионов основано на их различной сорбционной способности по отношению к иониту. Экспериментально установлены ряды сродства ионов к ионообменникам. Для ионов с различными зарядами сорбционная способность возрастает с повышением заряда:



Ионы с одинаковым зарядом на сильнокислотных катионитах сорбируются в определенной последовательности:



Ряды селективности установлены и для анионообменников:



Для достижения селективности разделения ионов выбирают подходящую подвижную фазу и условия анализа (рН, концентрация, ионная сила и состав раствора).

*Подготовка хроматографической колонки.* Взвешивают [(10–15)±0,1] г ионообменной смолы, помещают в химический стакан, приливают дистиллированную воду так, чтобы она полностью покрыла слой смолы, и оставляют для набухания на 5–6 ч. Набухшую ионообменную смолу помещают в хроматографическую колонку, предварительно заполненную на 1/3 дистиллированной водой (рис. 46).

Перед анализом катионообменник переводят в активную Н-форму, анионообменник в ОН- или Cl-форму. Для этого через колонку пропускают 100–200 см<sup>3</sup> раствора хлористоводородной кислоты (для подготовки катионита) или раствора гидроксида натрия (для перевода анионита в ОН-форму) с концентрацией 1,0 моль/дм<sup>3</sup> со скоростью 1–2 капли/с. Катионит отмывают от избытка кислоты дистиллированной водой (200–300 см<sup>3</sup>) со скоростью пропускания 2–5 капли/с. Анионообменник активируют пропусканием 150 см<sup>3</sup> раствора хлорида аммония с массовой долей 1,5 %.

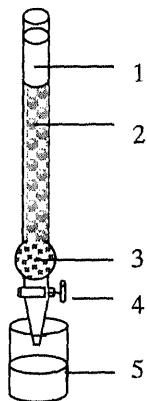


Рис. 46. Ионообменная колонка: 1 – стеклянная трубка; 2 – ионит; 3 – стеклянная вата или синтетическое волокно (дренаж); 4 – кран или зажим; 5 – стакан с элюатом

Готовность смолы к работе проверяют, измеряя pH раствора, вытекающего из колонки (индикатор – метиловый оранжевый или фенолфталеин). Ионит промывают до желтой окраски метилового оранжевого или до обесцвечивания фенолфталеина. Каждую последующую порцию жидкости приливают после того, как уровень предыдущей почти достигает уровня ионита. Следят за тем, чтобы над слоем ионообменника постоянно находилась жидкость. После промывания ионита закрывают кран, оставляют воду в колонке.

После каждого анализа ионообменную смолу регенерируют, восстанавливая ее активную форму. Для регенерации ионообменников проводят обратную ионообменную реакцию, пропуская через катионит раствор кислоты, через анионит – раствор щелочи. Таким образом, ионообменные смолы служат много циклов.

В анализе пищевых продуктов метод ионообменной хроматографии применяется для решения следующих задач:

- ◆ концентрирование металлов с последующим анализом элюата полярографическим, фотоколориметрическим, комплексометрическим или другими методами; эта операция заменяет трудоемкую стадию минерализации пробы;

- ◆ концентрирование и определение органических кислот и солей хроматографическими методами;

- ♦ определение суммарного содержания катионов или анионов;
- ♦ деминерализация (деионизация) пищевых продуктов, при которой удаляются электролиты;
- ♦ хроматографическое разделение отдельных ионов и соединений, основанное на их различном сродстве к ионитам.

### Лабораторная работа № 72

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТА НАТРИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить метод ионообменной хроматографии и определить содержание нитрата натрия в водном растворе.

#### Посуда и реактивы

Хроматографическая колонка, заполненная катионитом КУ–2.

Мерная пипетка вместимостью 10 см<sup>3</sup>.

Бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Колба для титрования вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Мерный цилиндр вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Покровное стекло.

Фиксальный раствор хлористоводородной кислоты с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор хлористоводородной или серной кислоты с концентрацией 2,0 моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор метилового оранжевого с массовой долей 0,1 %.

#### Порядок выполнения работы

**Подготовка катионита.** Для перевода катионита КУ–2 в активную Н-форму через хроматографическую колонку пропускают 30 – 40 см<sup>3</sup> раствора HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> со скоростью 1 – 2 капли/с. Затем катионит отмывают дистиллированной водой



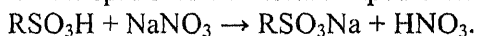
(100 – 200 см<sup>3</sup>) от избытка кислоты. Периодически на покровное стекло отбирают несколько капель элюата и проверяют реакцию среды по метиловому оранжевому. Дистиллированную воду пропускают до нейтрализации элюата (оранжевая окраска индикатора).



Важно, чтобы воздух не попал в хроматографическую колонку и над слоем катионита постоянно находился слой жидкости высотой не менее 2–3 см! При образовании в колонке пузырьков воздуха катионит необходимо взрыхлить.

**Проведение ионного обмена.** Анализируемый раствор нитрата натрия количественно переводят в подготовленную хроматографическую колонку и пропускают с постоянной скоростью. Элюат собирают в коническую колбу для титрования.

В колонке на поверхности катионита протекает реакция:



Для вымывания элюата через колонку пропускают 50 – 60 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Промывную воду собирают в ту же колбу. Полноту вымывания азотной кислоты проверяют по метиловому оранжевому. Промывание заканчивают, когда окраска элюата в присутствии индикатора станет оранжевой. Колонку перекрывают, оставляют над катионитом слой воды.

**Анализ.** Количество выделившейся азотной кислоты эквивалентно количеству нитрата натрия. Поэтому, оттитровав кислоту раствором гидроксида натрия, можно рассчитать содержание соли в анализируемом растворе. Бюретку заполняют титрантом, устанавливают его точную концентрацию по фиксальному раствору HCl. Титрование выполняют не менее трех раз. Концентрацию раствора щелочи рассчитывают по формуле:

$$c(1/1\text{NaOH}) = \frac{c(1/1\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}.$$

Элюат, собранный в коническую колбу, титруют раствором гидроксида натрия в присутствии метилового оранжевого.

**Расчет.** По результатам титрования рассчитывают массу нитрата натрия (m, мг) в анализируемом растворе:

$$m(\text{NaNO}_3) = c(1/1\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(1/1\text{NaNO}_3),$$

где  $c(1/1\text{NaOH})$  – молярная концентрация эквивалента титранта, моль/дм<sup>3</sup>;  $V(\text{NaOH})$  – объем титранта, см<sup>3</sup>;  $M(1/1\text{NaNO}_3)$  – молярная масса эквивалента нитрата натрия, г/моль;

Рассчитывают относительную погрешность определения.

### Лабораторная работа № 73

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТ В ПРОДУКТАХ САХАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В состав свекловичного сока помимо сахарозы входят сахара, к которым относятся органические кислоты. При производстве сахара в результате очистки диффузионного сока и протекающих при этом биохимических процессов в сиропе накапливаются органические кислоты – молочная, яблочная, винная, малоновая, лимонная, янтарная, муравьиная и другие. В виде солей кальция, калия и натрия кислоты концентрируются в сиропе и мелассе.

Общее содержание кислот находят методом ионного обмена с последующим потенциометрическим титрованием элюата. Анализируемую пробу (сироп, меласса) пропускают через ионообменную колонку, заполненную сильнокислотным катионитом в Н-форме. Свободные кислоты элюируют дистиллированной водой. Массу кислот пересчитывают на содержание молочной кислоты.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить подготовку к анализу продуктов сахарного производства (сироп, меласса) и определить в них общее содержание органических кислот в пересчете на молочную кислоту.

### Приборы, посуда и реактивы

Хроматографическая колонка, заполненная катионитом КУ–2.

Технические весы 3-го класса точности.

рН-метр.

pH-стеклянный и хлоридсеребряный электроды.

Бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Мерный цилиндр вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Покровное стекло.

Титрованный раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор хлористоводородной или серной кислоты с концентрацией 2,0 моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор метилового оранжевого с массовой долей 0,1 %.

### Порядок выполнения работы

**Подготовка катионита.** Перед анализом катионит КУ–2 переводят в активную Н-форму. Для этого через хроматографическую колонку пропускают 30 – 40 см<sup>3</sup> раствора HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> со скоростью 1–2 капли/с. Затем катионит отмывают дистиллированной водой (100–200 см<sup>3</sup>) от избытка кислоты. Периодически на покрывное стекло отбирают несколько капель элюата и проверяют реакцию среды по метиловому оранжевому. Дистиллированную воду пропускают до нейтральной реакции элюата.

**Пробоподготовка.** Массу навески анализируемого продукта, сиропа (5±0,01) г, мелассы (1±0,01) г, разбавляют в химическом стакане горячей (70–80 °С) дистиллированной водой и охлаждают под струей водопроводной воды. Раствор пропускают через подготовленную хроматографическую колонку со скоростью 1–2 капли/с. На катионите протекает реакция ионного обмена, в результате катионы кальция, натрия и калия поглощаются смолой, органические кислоты выходят из колонки в свободном виде. Кислоты элюируют дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому.

**Анализ.** Бюретку заполняют титрованным раствором NaOH. Элюат количественно переводят в потенциометрическую ячейку, погружают электроды и выполняют титрование, прибавляя титрант по 0,20 см<sup>3</sup>. По полученным результатам строят дифференциальную кривую титрования в координатах  $\Delta pH/\Delta V = f(V)$  и

находят объем титранта, затраченный на достижение точки эквивалентности.

**Расчет.** Массовую долю органических кислот в пересчете на молочную кислоту ( $\omega$ , %) вычисляют по формуле:

$$\omega = \frac{V(\text{NaOH}) \cdot c(1/1\text{NaOH}) \cdot M(1/1\text{CH}_3\text{CHONCOOH}) \cdot 100}{m},$$

где  $V(\text{NaOH})$  – объем титранта, см<sup>3</sup>;  $c(1/1\text{NaOH})$  – молярная концентрация эквивалента титранта, моль/дм<sup>3</sup>;  $M(1/1\text{CH}_3\text{CHONCOOH})$  – молярная масса эквивалента молочной кислоты, г/моль;  $m$  – масса навески анализируемого продукта, г.

## Лабораторная работа № 74

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАСЯЩИХ ВЕЩЕСТВ И КАРАМЕЛЕЙ В ПРОДУКТАХ САХАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Красящие вещества накапливаются в продуктах сахарного производства в результате карамелизации сахарозы под действием высоких температур при очистке диффузионного сока и выпаривания сиропа, а также взаимодействия сахарозы с некоторыми реактивами. Цветность белого сахара зависит от содержания красящих веществ, которые снижают товарную ценность сахара, и является нормируемым показателем качества сахара.

В производстве сахара-рафинада сироп очищают от красящих веществ, применяя активированный уголь или ионообменные смолы. Степень очистки или интенсивность окраски контролируют методом ионообменной хроматографии.

Красящие вещества разделяют на анионообменнике с последовательным элюированием дистиллированной водой, растворами хлорида натрия, хлористоводородной кислоты, гидроксида натрия. Содержание красящих веществ определяют фотоэлектроколориметрическим методом.

**Ц е л ь р а б о т ы:** научиться определять содержание красящих веществ в продуктах сахарного производства (сироп, меласса, сахар-сырец) методом ионообменной хроматографии.

## Приборы, посуда и реактивы

Хроматографическая колонка, заполненная анионитом АВ-17.  
Фотоэлектроколориметр КФК-2 или ФЭК-56 и набор кювет.  
Технические весы 3-го класса точности.  
Мерные колбы вместимостью  $250\text{ см}^3$  – 2 шт.  
Химические стаканы вместимостью  $100\text{ см}^3$  – 4 шт.  
Мерные цилиндры вместимостью 50 и  $100\text{ см}^3$  – по 1 шт.  
Покровное стекло.  
Раствор хлористоводородной кислоты с массовой долей 2,0 %.  
Раствор хлорида натрия с массовой долей 2,0 %.  
Раствор гидроксида натрия с массовой долей 2,0 %.  
Раствор хлористоводородной кислоты с концентрацией  $2,0\text{ моль/дм}^3$ .  
Раствор метилового оранжевого с массовой долей 0,1 %.  
Фильтрующий порошок перлит или активированный уголь.  
Универсальная индикаторная бумага.

## Порядок выполнения работы

**Подготовка анионита.** Для перевода анионита АВ-17 в активную Cl-форму через хроматографическую колонку пропускают  $30\text{--}40\text{ см}^3$  раствора HCl ( $2,0\text{ моль/дм}^3$ ) со скоростью 1 – 2 капли/с. Затем анионит отмывают дистиллированной водой ( $100\text{--}200\text{ см}^3$ ) от избытка кислоты. Периодически на покрывное стекло отбирают несколько капель элюата и проверяют реакцию среды по метиловому оранжевому. Дистиллированную воду пропускают до нейтральной реакции элюата.

**Пробоподготовка.** Мелассу растворяют в воде в соотношении 1:1. Раствор мелассы или сиропа ( $30\text{ см}^3$ ) предварительно фильтруют через слой порошка перлита или активированного угля и пропускают через подготовленную колонку с анионитом в Cl-форме со скоростью  $2\text{ см}^3/\text{мин}$ . Затем через колонку пропускают  $100\text{ см}^3$  дистиллированной воды. Красящие вещества элюируют  $200\text{ см}^3$  раствора NaCl и  $150\text{ см}^3$  раствора NaOH. Элюаты собирают в отдельные мерные колбы до тех пор, пока реакция

среды станет нейтральной (контроль по метиловому оранжевому), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

**Анализ.** Измеряют оптическую плотность окрашенного элюата на фотоэлектроколориметре (зеленый светофильтр,  $\lambda = 540$  нм, толщина поглощающего слоя 1 см) относительно дистиллированной воды.

По интенсивности окраски красящие вещества распределяются в определенной последовательности:

- ◆ карамели, не сорбируемые анионитом и элюируемые водой, из колонки выходят в первую очередь;
- ◆ меланоидины, элюируемые из колонки хлористоводородной кислотой;
- ◆ продукты щелочного распада сахарозы, элюируемые раствором хлорида натрия;
- ◆ красящие вещества, наименее окрашенные и элюируемые раствором гидроксида натрия.

**Расчет.** По градуировочному графику, построенному в координатах оптическая плотность — концентрация красящих веществ или карамелей, мг/см<sup>3</sup> (рис. 47), находят их содержание в анализируемом продукте.

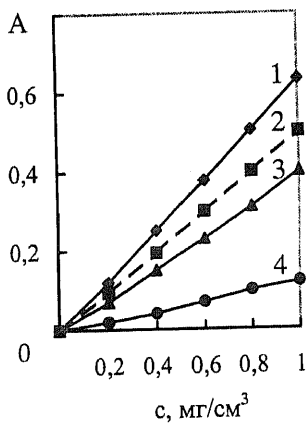


Рис. 47. Градуировочные графики для определения отдельных групп красящих веществ, элюируемых водой (1), растворами NaCl (2), HCl (3) и NaOH (4)

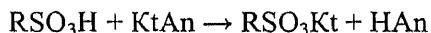
## Лабораторная работа № 75

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНЫХ КИСЛОТ И СОЛЕЙ В ВИНЕ

В состав вина входят органические кислоты (винная, виноградная, лимонная, яблочная и другие) и их соли, поступающие из винограда и применяемой в производстве воды. Кислоты влияют на вкусовые качества, ароматические свойства и окраску вин, а также на продолжительность их выдержки.

Для обеспечения необходимых условий производства и сохранения вин содержание свободных кислот и солей контролируют методом ионного обмена.

При пропускании анализируемого вина через катионит в H-форме в результате ионного обмена



выделяются свободные кислоты в количестве, эквивалентном содержанию солей в вине. По разности объемов раствора гидроксида натрия, затраченного на титрование пробы вина и элюата, находят содержание солей.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить подготовку вина к анализу и определить в нем содержание свободных кислот и солей.

#### Посуда и реактивы

Хроматографическая колонка, заполненная катионитом КУ–2.

Водяная баня.

Мерная пипетка вместимостью 10 см<sup>3</sup>.

Бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Колба для титрования вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Мерный цилиндр вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Покровное стекло.

Фиксальный раствор хлористоводородной кислоты с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Спиртовой раствор фенолфталеина с массовой долей 0,1 %.

## Порядок выполнения работы

**Подготовка катионита к работе.** Перед анализом катионит КУ–2 переводят в активную Н-форму (см. лабораторную работу № 72).

**Пробоподготовка** состоит в удалении из анализируемого вина диоксида углерода при нагревании пробы в химическом стакане на водяной бане.

**Определение свободных кислот.** Бюретку заполняют титрантом, устанавливают его точную концентрацию по фиксальному раствору HCl в присутствии фенолфталеина. Титруют не менее трех раз, рассчитывают точную концентрацию раствора щелочи.

Пипеткой помещают 10,00 см<sup>3</sup> анализируемого вина в коническую колбу, добавляют несколько капель фенолфталеина и титруют раствором NaOH до появления устойчивой розовой окраски.

Содержание свободных кислот в вине ( $c_k$ , ммоль/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$c_k = \frac{c(1/1 \text{ NaOH}) \cdot V_1(\text{NaOH}) \cdot 1000}{V_{\text{п}}},$$

где  $c(1/1 \text{ NaOH})$  – молярная концентрация эквивалента титранта, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_1(\text{NaOH})$  – объем титранта, затраченный на титрование пробы, см<sup>3</sup>;  $V_{\text{п}}$  – объем пробы вина, см<sup>3</sup>.

**Определение солей.** Через колонку, заполненную катионитом в Н-форме, пропускают 10,00 см<sup>3</sup> вина со скоростью 1–2 капли/с. Для элюирования выделившихся кислот через колонку пропускают 50 – 80 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Элюат и промывные воды собирают в коническую колбу и титруют раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до появления устойчивой розовой окраски.

Содержание солей в вине ( $c_c$ , ммоль/дм<sup>3</sup>), эквивалентное количеству выделившихся из колонки кислот, вычисляют по формуле:



$$c_c = \frac{c(1/1\text{NaOH}) \cdot (V_1 - V_2) \cdot 1000}{V_{II}},$$

где  $c(1/1 \text{ NaOH})$  – молярная концентрация эквивалента титранта, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_1$  и  $V_2$  – объем титранта, затраченный на титрование анализируемого вина и элюата соответственно, см<sup>3</sup>;  $V_{II}$  – объем пробы вина, см<sup>3</sup>.

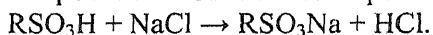
### Лабораторная работа № 76

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ В МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ

Молочные продукты (творог, сыр, брынза) богаты солями кальция, натрия, калия, магния. Пищевая ценность, вкусовые качества и сроки хранения продуктов зависят от содержания в них хлорида натрия. В сырах, например, массовая доля NaCl не должна превышать 1,5–3,5 % в зависимости от сорта сыра.

Хлорид натрия в твороге, брынзе и сырах определяют методом ионообменной хроматографии. Анализ включает подготовку пробы продукта к ионному обмену, проведение ионообменной реакции на катионите и титрование элюата.

При пропускании подготовленной пробы через катионит в активной H-форме протекает ионообменная реакция:



Кислота выделяется в количестве, эквивалентном содержанию хлорида натрия в пробе.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить пробоподготовку молочных продуктов к анализу и определить содержание хлорида натрия.

#### Приборы, посуда и реактивы

Хроматографическая колонка, заполненная катионитом КУ–2.

Технические весы 3-го класса точности.

Сушильный шкаф.

Электрическая плитка.

Фарфоровый тигель.

Бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>.

Колба для титрования вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Мерный цилиндр вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Покровное стекло.

Стеклянная палочка.

Воронка диаметром 3 см.

Титрованный раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор метилового оранжевого с массовой долей 0,1 %.

Фильтровальная бумага.

### Порядок выполнения работы

**Подготовка катионита.** Перед анализом катионит КУ-2 переводят в активную Н-форму (см. лабораторную работу № 72).

**Пробоподготовка.** Массу навески ( $2 \pm 0,01$ ) г анализируемого продукта (творог, сыр, брынза) помещают в фарфоровый тигель и высушивают в сушильном шкафу, постепенно повышая температуру до 130 °С. Высушенную массу в тигле осторожно обугливают на электрической плитке до окончания выделения дыма. Полученный темно-серый остаток измельчают стеклянной палочкой, обрабатывают 2–3 раза небольшими порциями горячей (80–90 °С) дистиллированной воды. Водные вытяжки фильтруют через складчатый фильтр в сухой стакан.

Полученную вытяжку помещают в подготовленную колонку с катионитом и пропускают со скоростью 3 капли/с. Элюат собирают в коническую колбу для титрования. Выделившуюся кислоту вымывают из колонки 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, промывную воду собирают в ту же колбу. Окончание выделения кислоты контролируют по метиловому оранжевому.

**Анализ.** К элюату добавляют несколько капель индикатора и титруют раствором NaOH до появления желтой окраски.

**Расчет.** Массовую долю хлорида натрия ( $\omega$ , %) в анализируемом продукте рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{V(\text{NaOH}) \cdot c(1/1\text{NaOH}) \cdot M(1/1\text{NaCl}) \cdot 100}{1000 \cdot m},$$

где  $V(\text{NaOH})$  – объем титранта,  $\text{см}^3$ ;  $c(1/1\text{NaOH})$  – молярная концентрация эквивалента титранта,  $\text{моль/дм}^3$ ;  $M(1/1\text{NaCl})$  – молярная масса эквивалента хлорида натрия,  $\text{г/моль}$ ;  $m$  – масса навески анализируемого продукта,  $\text{г}$ .

Катионит в хроматографической колонке регенерируют после анализа 20 проб. При меньшем числе определений регенерацию проводят ежедневно.

### Лабораторная работа № 77

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ В СЛИВОЧНОМ МАСЛЕ

В некоторых сортах сливочного масла содержится хлорид натрия, который придает продукту консервирующие и вкусовые свойства. Массовая доля  $\text{NaCl}$  в сливочном масле не должна превышать 1,5 % к массе продукта.

Определение основано на обмене ионов натрия из анализируемой пробы и ионов водорода катионита в активной  $\text{H}$ -форме и последующем анализе элюата титриметрическим методом.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить пробоподготовку сливочного масла и определить содержание хлорида натрия.

#### Посуда и реактивы

Хроматографическая колонка, заполненная катионитом КУ–2.

Технические весы 3-го класса точности.

Водяная баня.

Мерные пипетки вместимостью 10 и 50  $\text{см}^3$  – по 1 шт.

Бюретка вместимостью 25  $\text{см}^3$ .

Колба для титрования вместимостью 100  $\text{см}^3$ .

Химический стакан вместимостью 100  $\text{см}^3$ .

Мерный цилиндр вместимостью 50  $\text{см}^3$ .

Кристаллизатор.

Покровное стекло.

Стеклянная палочка.

Титрованный раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

Раствор метилового оранжевого с массовой долей 0,1 %.

### Порядок выполнения работы

**Подготовка катионита.** Перед анализом катионит КУ–2 переводят в активную Н-форму (см. лабораторную работу № 72).

**Пробоподготовка.** В химическом стакане взвешивают (5±0,01) г сливочного масла, пипеткой добавляют 50,00 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и нагревают на водяной бане до полного расплавления масла. Содержимое стакана перемешивают и оставляют до расслоения жира и воды, затем охлаждают в кристаллизаторе с холодной водой.

В застывшем слое жира стеклянной палочкой делают отверстие, через которое пипеткой отбирают 10,00 см<sup>3</sup> вытяжки и помещают в хроматографическую колонку с подготовленным катионитом. Пробу пропускают со скоростью 3–4 капли/с. Для элюирования кислоты через колонку с такой же скоростью пропускают 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Элюат и промывную воду собирают в коническую колбу.

**Анализ.** Пробу титруют раствором NaOH в присутствии метилового оранжевого до перехода окраски в желтую.

**Расчет.** Массовую долю хлорида натрия в сливочном масле (ω, %) рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{V(\text{NaOH}) \cdot c(1/1\text{NaOH}) \cdot M(1/1\text{NaCl}) \cdot 100}{1000},$$

где  $V(\text{NaOH})$  – объем титранта, см<sup>3</sup>;  $c(1/1\text{NaOH})$  – молярная концентрация эквивалента титранта, моль/дм<sup>3</sup>;  $M(1/1\text{NaCl})$  – молярная масса эквивалента хлорида натрия, г/моль.

### Вопросы для самостоятельной работы

1. На чем основано разделение веществ методом ионообменной хроматографии?

2. К каким видам хроматографии относится ионообменная хроматография по агрегатному состоянию фаз, механизму разделения и форме проведения процесса?
3. Что является подвижной и неподвижной фазами?
4. Как классифицируются иониты по способности к ионному обмену?
5. Каково строение матрицы ионообменной смолы?
6. Какие ионообменные реакции протекают на катионите, анионите, амфолите?
7. Как регенерируют катионит (анионит)?
8. Каков механизм разделения катионов (анионов)?
9. Какими методами анализируют элюат?
10. На чем основано селективное определение катионов (анионов) с применением ионообменников?
11. Что такое емкость ионита? Какие существуют разновидности емкости ионитов?
12. Каковы различия ионного обмена в статических и динамических условиях?
13. Какие задачи при анализе пищевых продуктов решаются методом ионообменной хроматографии?

## ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ

### ОСНОВЫ МЕТОДА

*Метод хроматографии на бумаге* относится к плоскостной хроматографии, он основан на распределении анализируемых веществ между двумя несмешивающимися жидкостями.

В распределительной хроматографии разделение веществ происходит вследствие различия коэффициентов распределения компонентов между двумя несмешивающимися жидкостями. Вещество присутствует в обеих фазах в виде раствора. Неподвижная фаза удерживается в порах хроматографической бумаги, не взаимодействуя с ней, бумага выполняет функцию носителя неподвижной фазы.

*Виды хроматографической бумаги:*

1) гидрофильная бумага удерживает в порах до 22 % воды; неподвижная фаза – вода, подвижная – органический растворитель; такая бумага применяется для определения водорастворимых веществ.

2) гидрофобная бумага отталкивает воду, поэтому ее пропитывают неполярным органическим растворителем (неподвижная фаза); подвижная фаза – вода; такая бумага применяется для определения нерастворимых в воде соединений (жирорастворимые кислоты, витамины).

*К хроматографической бумаге предъявляются следующие требования:*

- ◆ химическая чистота;
- ◆ химическая и адсорбционная нейтральность по отношению к анализируемым веществам и подвижной фазе;
- ◆ однородность по плотности;
- ◆ одинаковая направленность волокон.

Для получения хроматограммы на бумагу наносят каплю анализируемой смеси. Бумагу помещают в хроматографическую камеру, ее конец погружают в сосуд с элюентом. Растворитель продвигается по бумаге, смесь анализируемых веществ распределяется между подвижной и неподвижной фазами и разделяется на бумаге в виде пятен или полос. Положение зон компонентов определяют проявлением хроматографической бумаги соответствующими реагентами, которые с компонентами разделяемой смеси образуют окрашенные соединения.

Для количественной оценки способности разделения веществ в хроматографической системе применяют коэффициент распределения  $K_r$  – отношение концентрации вещества в неподвижной и подвижной фазах. Экспериментальное установление коэффициентов распределения в данном методе невозможно, для оценки способности разделения веществ на бумаге применяют коэффициент смещения (подвижности)  $R_f$ . Коэффициент смещения равен отношению скорости движения вещества ( $v_B$ ) к скорости движения подвижной фазы ( $v_{ПФ}$ ). Экспериментально ве-

личину  $R_f$  находят как отношение расстояния  $X$ , пройденного веществом, к расстоянию  $X_f$ , пройденному растворителем от старта до линии фронта:

$$R_f = \frac{v_B}{v_{ПФ}} = \frac{X}{X_f}.$$

Коэффициент  $R_f$  изменяется в пределах 0 – 1,00. Величина  $R_f$  зависит от природы определяемого вещества, вида хроматографической бумаги, качества и природы растворителя, способа нанесения пробы, техники эксперимента и температуры. Коэффициент  $R_f$  не зависит от концентрации определяемого вещества и присутствия других компонентов.

*Идентификацию* по хроматограмме выполняют следующими способами:

- ♦ визуальным сравнением характерной окраски зон веществ на исследуемой и стандартной хроматограммах;

- ♦ измерением коэффициентов подвижности  $R_f$  для стандартного и анализируемого вещества в определенном растворителе. Хроматографирование и установление  $R_f$  для исследуемой и стандартной смесей проводят на одинаковой бумаге и в одной камере в строго идентичных условиях. Сопоставляя коэффициенты  $R_f$ , делают заключение о присутствии в анализируемой смеси тех или иных компонентов.

*Количественное определение* выполняют непосредственно по хроматограмме или при вымывании (элюировании) анализируемого вещества с бумаги.

Способы количественного анализа:

- ♦ визуальное сравнение интенсивности окраски пятен на исследуемой и стандартной хроматограммах (полуколичественное определение, точность 15 – 20 %);

- ♦ измерение площади пятна, образованного данным компонентом, и нахождение концентрации вещества по градуировочному графику, построенному для серии стандартных растворов в координатах: площадь пятна – концентрация вещества; точность определения 5 – 10 %;

- ♦ элюирование определяемого вещества с поверхности хроматограммы и спектрофотометрическое или флуориметриче-

ское измерение оптической плотности элюата (А); концентрацию вещества в растворе рассчитывают по формуле:

$$c = K \cdot S \cdot A,$$

где К – коэффициент пропорциональности; S – площадь пятна, измеренная предварительно, мм<sup>2</sup>; точность определения 1 %.

По способу хроматографирования различают восходящую, нисходящую, круговую, градиентную и двухмерную хроматографии.

Метод хроматографии на бумаге широко применяется для определения неорганических соединений, аминокислот, аминов, белков, углеводов, жирных кислот, фенолов, витаминов в химической, пищевой, фармацевтической промышленности, медицине, биохимии.

Метод нашел применение в анализе практически всех пищевых продуктов: в сахарном производстве – для определения углеводов; в хлебопекарном и кондитерском – аминокислот, органических кислот, углеводов, полисахаридов и карбонильных соединений; в виноделии – органических кислот и аминокислот; в производстве молока и молочных продуктов – аминокислот; в мясоперерабатывающей промышленности – фенолов, жирных и летучих кислот, аминокислот и карбонильных соединений. Анализ пищевых продуктов достаточно трудоемок, включает сложную пробоподготовку, поэтому в данном пособии приведены лабораторные работы, реально выполнимые в течение одного занятия и позволяющие освоить приемы хроматографирования на бумаге.

## Лабораторная работа № 78

### КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ

Смесь нескольких катионов разделяют методом одномерной хроматографии на бумаге. Подбирают подходящую подвижную фазу, для проявления – соответствующий проявитель. По окраске каждой зоны, полученной после хроматографирования и проявления, устанавливают качественный состав смеси катионов.



**Ц е л ь р а б о т ы:** научиться разделять и идентифицировать катионы методом круговой бумажной хроматографии.

### Посуда и реактивы

Чашки Петри – 2 шт.

Пulверизаторы – 3 шт.

Микропипетка вместимостью 0,1 см<sup>3</sup>.

Гидрофильная хроматографическая бумага или обеззоленные фильтры, синяя или красная лента.

Ножницы.

Растворитель – смесь ацетона, концентрированной HCl и воды в объемном соотношении 87 : 8 : 5.

Проявители – спиртовой раствор рубановодородной кислоты с массовой долей 0,1 %; аммиачный раствор диметилглиоксима с массовой долей 1,0 %; водный раствор гексацианоферрата (II) калия с концентрацией 1,0 моль/дм<sup>3</sup>.

Концентрированный раствор аммиака.

Стандартная смесь хлоридов Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, содержащая по 2,0 мг соответствующего металла в 1 см<sup>3</sup>.

### Порядок выполнения работы



Работу следует выполнять в вытяжном шкафу при включенной вентиляции!

**Подготовка хроматографической бумаги.** Готовят два круга хроматографической бумаги, диаметр которых на 0,2 см больше диаметра чашки Петри. Отмечают карандашом центр круга и вырезают "фитиль" шириной 0,5 см и длиной 1 – 1,5 см (рис. 48).

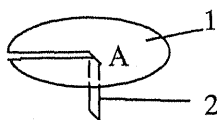


Рис. 48. Подготовка хроматограммы:  
А – место нанесения пробы; 1 – хроматографическая бумага; 2 – фитиль для подачи растворителя

**Хроматографирование.** В две чашки Петри помещают растворитель на 1/2 высоты. В центр одного круга микропипеткой наносят каплю анализируемого раствора, в центр другого – каплю стандартной смеси хлоридов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Диаметр пятна после нанесения пробы не должен превышать 1 см. Бумагу подсушивают на воздухе и помещают на чашки Петри так, чтобы "фитили" касались растворителя (рис. 49).

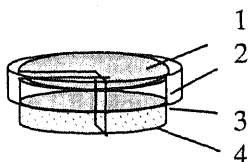


Рис. 49. Разделение веществ методом круговой хроматографии: 1 – хроматографическая бумага; 2 – крышка; 3 – чашка Петри; 4 – органический растворитель

Чашки Петри плотно закрывают крышками во избежание испарения растворителя и оставляют до тех пор, пока под действием капиллярных сил растворитель пройдет почти до конца (0,5 см до края) хроматографической бумаги.

Полученные хроматограммы извлекают из чашек Петри и отмечают карандашом фронт растворителя. Хроматограммы сушат на воздухе, разрезают каждую на 6–8 секторов, помечают карандашом стандартную и исследуемую хроматограммы. Каждый из подготовленных секторов проявляют соответствующими реактивами и высушивают. Окрашенные зоны указывают на присутствие тех или иных ионов (табл. 29).

Таблица 29

Характеристика зон катионов

Определяемый катион	Проявитель	Окраска зоны
$\text{Ni}^{2+}$	Диметилглиоксим	Розовая
$\text{Co}^{2+}$	Диметилглиоксим; спиртовой раствор рубеоно- водородной кислоты (пары аммиака)	Голубая  Серо-желтая
$\text{Cu}^{2+}$	Гексацианоферрат (II) калия	Буро-красная
$\text{Fe}^{3+}$	Гексацианоферрат (II) калия	Сине-зеленая

По цвету и расположению окрашенных концентрических колец идентифицируют катионы.

Пользуясь рядом коэффициентов распределения ионов  $K_{Ni}^{2+} > K_{Co}^{2+} > K_{Cu}^{2+} > K_{Fe}^{3+}$ , делают заключение о порядке расположения и окраске зон каждого катиона на стандартной хроматограмме. Сравнивают стандартную и исследуемую хроматограммы и идентифицируют катионы анализируемой смеси.

Измеряют на стандартной и исследуемой хроматограммах смещение зон катионов  $X$ , т. е. расстояние от центра хроматограммы до середины соответствующей зоны, и величину смещения фронта растворителя  $X_f$  – расстояние от центра хроматограммы до границы распространения растворителя. Рассчитывают коэффициент  $R_f$  для каждого катиона по формуле:

$$R_f = X/X_f .$$

Полученные результаты заносят в таблицу.

Катион	Хроматограмма					
	стандартная			исследуемая		
	X	$X_f$	$R_f$	X	$X_f$	$R_f$

Сравнивают коэффициент  $R_f$  для катионов по стандартной и исследуемой хроматограммам и делают вывод о составе анализируемого раствора.



Растворитель из чашек Петри после хроматографирования необходимо слить в склянку и хранить в вытяжном шкафу.

### Лабораторная работа № 79

#### КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СМЕСИ ПРОСТЕЙШИХ АМИНОКИСЛОТ

Простейшие аминокислоты (аланин, аспарагиновая кислота, лизин, аргинин) входят в состав белковых веществ растительного и животного происхождения. Они необходимы для жизнедеятельности любых организмов, образуются при гидролизе белков и применяются как ценные пищевые добавки.

Аминокислоты в пищевых продуктах (молоке, мясе, вине, хлебе и хлебобулочных изделиях) определяют методом круговой

(восходящей или нисходящей) хроматографии. Приемы подготовки хроматографической бумаги, условия разделения, проявление полученных хроматограмм существенно не отличаются. Принципиальное отличие состоит в подготовке пробы к анализу.

Анализируемую смесь наносят в центр хроматографической бумаги, движение аминокислот в потоке органического растворителя происходит от центра к периферии. После проявления хроматограммы образуются окрашенные концентрические кольца.

**Ц е л ь р а б о т ы:** научиться идентифицировать аминокислоты методом круговой хроматографии на бумаге.

#### Приборы, посуда и реактивы

Сушильный шкаф.

Чашки Петри – 2 шт.

Пульверизатор.

Микропипетка вместимостью 0,1 см<sup>3</sup>.

Гидрофильная хроматографическая бумага или обеззоленные фильтры, синяя или красная лента.

Ножницы.

Растворитель – смесь н.бутилового спирта, ледяной уксусной кислоты и воды в объемном соотношении 4 : 1 : 1.

Проявитель – раствор нингидрина в насыщенном водой н.бутиловом спирте с массовой долей 0,25 %.

Раствор комплексона III с массовой долей 1,0 %.

Стандартные растворы аминокислот (лизин, аланин, аспарагиновая кислота, аргинин) с концентрацией 0,0100 моль/дм<sup>3</sup>.

#### Порядок выполнения работы



Работу следует выполнять в вытяжном шкафу при включенной вентиляции!

**Подготовка хроматографической бумаги.** Готовят два круга бумаги с диаметром на 0,2 см большим диаметра чашки Петри.

Для удаления следов катионов металлов бумагу обрабатывают раствором комплексона III. Для этого бумагу помещают в

раствор комплексона III на 1–2 мин, затем тщательно промывают дистиллированной водой, так как комплексон III мешает определению аминокислот, и сушат на воздухе.

Если бумага химически чистая и не содержит ионов тяжелых металлов, предварительная обработка не требуется.

Карандашом отмечают центр круга и вырезают "фитиль" шириной 0,5 см и длиной 1 – 1,5 см (см. рис. 48).

**Хроматографирование.** В две чашки Петри помещают растворитель на 1/2 высоты. В центр одного хроматографического круга микропипеткой наносят каплю стандартной смеси аминокислот, в центр другого – каплю анализируемой смеси. Каждую хроматограмму помещают в чашку Петри так, чтобы "фитили" погружались в растворитель (см. рис. 49). Чашки закрывают крышками и разделяют смесь до тех пор, пока растворитель под действием капиллярных сил пройдет почти до конца хроматографической бумаги. На полученных хроматограммах карандашом отмечают фронт растворителя.

Хроматограммы сушат на воздухе и опрыскивают из пульверизатора раствором проявителя. Для четкого проявления концентрических колец хроматограммы помещают в сушильный шкаф (60–65 °C) на 5 мин.

Аминокислоты на хроматограмме располагаются в определенной последовательности: лизин, аргинин, аспарагиновая кислота, аланин. В местах расположения аминокислот появляются концентрические сине-фиолетовые кольца (табл. 30).

Таблица 30

Качественные характеристики простейших аминокислот


Аминокислота	Порядок расположения	Окраска зоны	R <sub>f</sub>
Лизин	1	Красно-фиолетовая	0,13
Аргинин	2	Фиолетово-красная	0,17
Аспарагино- вая кислота	3	Фиолетово-синяя	0,23
Аланин	4	Фиолетовая	0,52

**Идентификация.** Качественный состав смеси аминокислот в анализируемом растворе устанавливают одним из следующих способов:

- ◆ сопоставляют положение окрашенных колец на стандартной и исследуемой хроматограммах;
- ◆ рассчитывают коэффициенты  $R_f$  аминокислот по исследуемой и стандартной хроматограммам и сопоставляют их; результаты заносят в таблицу.

Аминокислота	Хроматограмма					
	стандартная			исследуемая		
	X	$X_f$	$R_f$	X	$X_f$	$R_f$

- ◆ сравнивают рассчитанные коэффициенты  $R_f$  аминокислот со справочными данными (см. табл. 30).

 Растворитель из чашек Петри после хроматографирования необходимо слить в склянку и хранить в вытяжном шкафу.

## Лабораторная работа № 80

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ТЕСТЕ И ХЛЕБЕ

Технология хлебопечения предусматривает биохимическое получение кислого теста. Тесто и мякиш хлеба содержат молочную, яблочную, винную, лимонную, щавелевую, янтарную и другие органические кислоты. При приготовлении теста и для оценки качества готовой продукции определяют содержание нелетучих органических кислот. Недостаток или избыток кислот отрицательно влияют на вкусовые качества хлеба.

Определение заключается в предварительном выделении органических кислот в свободном виде методом ионообменной хроматографии и последующем анализе элюата методом восходящей хроматографии на бумаге.

**Ц е л ь р а б о т ы:** овладеть приемами пробоподготовки и определить содержание органических кислот в тесте или хлебе методом восходящей хроматографии на бумаге.

## Приборы, посуда и реактивы

Хроматографическая камера для восходящей хроматографии.  
Технические весы 3-го класса точности.  
Хроматографическая колонка, заполненная катионитом КУ-2.  
Хроматографическая колонка, заполненная анионитом АВ-17.  
Вибросмеситель.  
Центрифуга с центрифужными пробирками.  
Водяная баня.  
Пulверизатор.  
Гидрофильная хроматографическая бумага.  
Микропипетка вместимостью 0,1 см<sup>3</sup>.  
Мерная пипетка вместимостью 50 см<sup>3</sup>.  
Мерная колба вместимостью 200 см<sup>3</sup>.  
Мерные цилиндры вместимостью 50 и 250 см<sup>3</sup> – по 1 шт.  
Химические стаканы вместимостью 100 см<sup>3</sup> – 2 шт.  
Фарфоровая чашка с пестиком.  
Ножницы.  
Раствор хлористоводородной кислоты с концентрацией 2,0 моль/дм<sup>3</sup>.  
Раствор гидроксида натрия с концентрацией 1,0 моль/дм<sup>3</sup>.  
Растворитель – смесь н.бутилового спирта, муравьиной кислоты и воды в объемном соотношении 10:2:5.  
Проявитель – спиртовой раствор бромфенолового синего с массовой долей 0,05 %.  
Стандартные растворы молочной, яблочной, лимонной, щавелевой и винной кислот с массовой долей 1,0 %.  
Универсальная индикаторная бумага.

## Порядок выполнения работы



Хроматографирование следует выполнять в вытяжном шкафу при включенной вентиляции!

**Подготовка хроматографических колонок.** Колонку, заполненную анионитом АВ-17, предварительно переводят в активную ОН-форму, пропуская через нее 20–30 см<sup>3</sup> раствора гид-

роксида натрия со скоростью 1–2 капли/мин. Анионообменник тщательно промывают дистиллированной водой ( $200\text{--}300\text{ см}^3$ ) до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге. Подготовленная колонка применяется для сорбции анионов органических кислот.

Колонку, заполненную катионитом КУ-2, переводят в активную Н-форму аналогично, смолу регенерируют раствором HCl. Промывают колонку дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге. Подготовленная колонка применяется для перевода кислых и нейтральных солей в свободные кислоты.

**Подготовка хроматографической бумаги.** Вырезают 2 полосы бумаги длиной 40 см, ширина зависит от размеров хроматографической камеры. Снизу на расстоянии 3 см от нижнего края бумаги карандашом проводят стартовую линию. На расстоянии 3 см от левого края отмечают первую точку для нанесения пробы, расстояние между точками нанесения пробы на хроматограмму должно составлять 3 см.

**Пробоподготовка.** Массу навески хлеба ( $60\pm 0,01$ ) г растирают в фарфоровой ступке с небольшим объемом дистиллированной воды и количественно переносят в мерную колбу. Раствор доводят почти до метки, колбу закрывают пробкой. Кислоты экстрагируют на вибросмесителе 30 мин. Раствор доводят до метки и перемешивают. После отстаивания экстракт центрифугируют 5 мин.

Для получения кислот в свободном виде  $50,00\text{ см}^3$  центрифугата пропускают через колонку с анионитом со скоростью  $1\text{ см}^3/\text{мин}$ . Кислоты элюируют раствором NaOH. Элюат, содержащий натриевые соли органических кислот, пропускают через колонку с катионитом. Кислоты элюируют дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге. Элюат выпаривают на водяной бане до объема  $3\text{--}5\text{ см}^3$ .

**Хроматографирование.** На стартовую линию хроматографической бумаги микропипеткой наносят по  $30,00\text{ мм}^3$  стандартных растворов кислот и анализируемого раствора. Диаметр пятна не должен превышать 2–3 мм, расстояние между пятнами – не менее 3 см. Для количественного определения на вторую полосу



бумаги наносят стандартные растворы кислот с разной концентрацией (по 3–4 образца). Бумагу подсушивают на воздухе и помещают в камеру для восходящей хроматографии (рис. 50). Нижние края хроматограмм опускают в растворитель на 1–1,5 см.

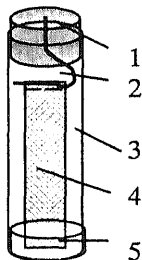


Рис. 50. Камера для восходящей хроматографии: 1 – пробка; 2 – крючок; 3 – стеклянный сосуд; 4 – полоска бумаги; 5 – растворитель

После высушивания органические кислоты проявляют спиртовым раствором бромфенолового синего, для этого хроматограммы опрыскивают из пульверизатора. Кислоты проявляются в виде желтых пятен на синем фоне, располагаясь на хроматограммах в такой последовательности: щавелевая, винная, лимонная, яблочная, молочная.

**Идентификация.** Качественный состав смеси кислот в анализируемом растворе устанавливают, сопоставляя положение на хроматограмме окрашенных пятен стандартных образцов и анализируемой смеси. Для большей точности определения рассчитывают коэффициенты подвижности  $R_f$  для стандартных образцов кислот и кислот в исследуемом растворе. Результаты заносят в таблицу. Сопоставляя значения  $R_f$  для соответствующих кислот, делают вывод о наличии тех или иных компонентов в анализируемой пробе.

**Количественное определение органических кислот** основано на зависимости площади пятна от концентрации кислот в пробе. По второй хроматограмме измеряют площади пятен кислот с известной концентрацией. Для этого переснимают пятна на кальку, которую затем накладывают на миллиметровую бумагу. Рассчитав площади поверхности пятен ( $S$ , мм<sup>2</sup>) и зная массовую долю кислот в стандартных растворах ( $\omega$ , %), строят градуировочный график  $S = f(\lg \omega)$  для каждой кислоты. Растворы хроматографируют на одной полосе бумаги в постоянных условиях,

поэтому площади поверхности пятен пропорциональны логарифму концентрации кислот.

Измеряют площадь пятна органической кислоты на исследуемой хроматограмме и по градуировочному графику находят ее содержание в анализируемом продукте.

### Лабораторная работа № 81

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ В ВИНЕ

Вино характеризуется значительным содержанием азотистых веществ – белков и продуктов их распада (аминокислоты, амины). Являясь питательными веществами для дрожжей, аминокислоты обуславливают возможность сбраживания сусла. Производство некоторых вин (шампанское, херес) связано с применением дрожжей (вторичное брожение). Кроме того, аминокислоты существенно влияют на стойкость вин, вызывают "белковое помутнение". Количество азотистых веществ, в частности, аминокислот в вине – важный показатель стойкости вин.

Определение основано на предварительной сорбции аминокислот на катионите, элюировании раствором аммиака и последующем хроматографировании элюата.

**Ц е л ь р а б о т ы:** освоить пробоподготовку к анализу и определить содержание аминокислот в вине методом нисходящей хроматографии на бумаге.

#### Приборы, посуда и реактивы

Хроматографическая камера для нисходящей хроматографии.

Сушильный шкаф.

Фотоэлектроколориметр.

Кюветы с толщиной слоя 1 см.

Хроматографическая колонка, заполненная катионитом КУ-2.

Вибросмеситель.

Кристаллизатор.

Водяная баня.

Пульверизатор.

Ножницы.

Гидрофильная хроматографическая бумага.

Микропипетка вместимостью  $0,1 \text{ см}^3$ .

Мерные пипетки вместимостью 5 и  $10 \text{ см}^3$  – по 1 шт.

Мерные цилиндры вместимостью 10, 50 и  $250 \text{ см}^3$  – по 1 шт.

Химические стаканы вместимостью  $100 \text{ см}^3$  – 2 шт.

Пробирки с пробками – 10 шт.

Покровное стекло.

Раствор хлористоводородной кислоты с концентрацией  $2,0 \text{ моль/дм}^3$ .

Раствор аммиака с концентрацией  $2,0 \text{ моль/дм}^3$ .

Растворитель – смесь н.бутилового спирта, ледяной уксусной кислоты и воды в объемном соотношении 4:1:1.

Раствор 8-гидроксихинолина с массовой долей 0,2 %.

Проявитель – раствор нингидрина в ацетоне с массовой долей 0,5 %.

Раствор сульфата меди в этиловом спирте с массовой долей 75,0 %.

Этиловый спирт с массовой долей 75,0 %.

Раствор метилового оранжевого с массовой долей 0,1 %.

Стандартные растворы аминокислот с концентрацией  $10,000 \text{ мг/см}^3$ .

#### Порядок выполнения работы



Хроматографирование следует выполнять в вытяжном шкафу при включенной вентиляции!

**Подготовка хроматографической колонки.** Колонку, заполненную катионитом КУ-2, готовят к работе, пропуская  $20 - 30 \text{ см}^3$  раствора  $\text{HCl}$  со скоростью 1–2 капли/мин. Катионообменник тщательно промывают дистиллированной водой ( $200 - 300 \text{ см}^3$ ) до нейтральной реакции по метиловому оранжевому (пробную реакцию проводят на покровном стекле). Подготовленная колонка применяется для перевода кислых и нейтральных солей в свободные кислоты.

**Подготовка хроматографической бумаги.** Вырезают полоски бумаги длиной 40 см, ширина зависит от размера хроматографической камеры. В кристаллизатор наливают слой раствора 8-гидроксихинолина, полоски бумаги пропускают через раствор и затем сушат на воздухе.

На расстоянии 4 см от нижнего края бумаги карандашом проводят стартовую линию. В 2 см от левого края отмечают первую точку, расстояние между точками нанесения пробы на хроматограмму должно составлять 3 см.



Следует помнить, что при выполнении работ с хроматографической бумагой, начиная с ее разметки и заканчивая проявлением, нельзя прикасаться к бумаге руками, так как на них всегда есть следы аминокислот. Бумагу необходимо брать только за край, противоположный стартовой линии, или боковые края.

**Пробоподготовка.** Анализируемое вино (10,00 см<sup>3</sup>) помещают в колонку с катионитом и пропускают со скоростью 1 см<sup>3</sup>/мин. Элюат собирают в химический стакан. После сорбции аминокислот катионит промывают 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и элюируют аминокислоты 100 см<sup>3</sup> раствора аммиака. Элюат выпаривают на водяной бане до полного удаления аммиака, раствор упаривают до 1–2 см<sup>3</sup>.

**Хроматографическое разделение аминокислот.** Концентрированный элюат (30,00–50,00 мм<sup>3</sup>) микропипеткой наносят на линию старта хроматографической бумаги. Бумагу подсушивают на воздухе и помещают в камеру для нисходящей хроматографии (рис. 51). Проводят хроматографирование с 2–3-кратным пропусканием растворителя.

После разделения проявляют аминокислоты раствором нингидрина. В кристаллизатор тонким слоем наливают раствор проявителя, бумагу погружают в проявитель на 10 мин при 70 °С. Сушат хроматограмму на воздухе 3–5 мин и в сушильном шкафу 15 мин при 60–70 °С. Аминокислоты закрепляют спиртовым раствором сульфата меди, опрыскивая хроматограмму из пульве-

ризатора. После высушивания бумаги пятна аминокислот становятся алыми.

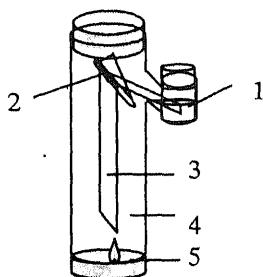


Рис. 51. Хроматографическая камера для нисходящей хроматографии: 1 – растворитель; 2 – переключатель для бумаги; 3 – полоска бумаги; 4 – стеклянный сосуд; 5 – стекающий растворитель

**Идентификация.** Получают относительно устойчивую хроматограмму. По ней идентифицируют аминокислоты, рассчитывая коэффициенты  $R_f$  и сравнивая их с данными, приведенными в табл. 31.

Таблица 31

Коэффициенты подвижности аминокислот, разделенных смесью н.бутилового спирта, уксусной кислоты и воды

Аминокислота	$R_f$	Аминокислота	$R_f$
Цистин	0,08	Треонин	0,44
Лизин	0,13	Аланин	0,52
Гистидин	0,15	Пролин	0,57
Аргинин	0,17	Тирозин	0,59
Аспарагиновая кислота	0,23	Метионин	0,74
Серин	0,27	Валин	0,78
Глицин	0,31	Фенилаланин	0,81
Глутаминовая кислота	0,38	Лейцин	0,87

**Количественный анализ.** Готовят серии стандартных растворов идентифицированных компонентов с концентрацией 2,50 – 10,00 мг/см<sup>3</sup>. Аминокислоты (2,50 – 10,00 мм<sup>3</sup>) микропипеткой наносят на полоски бумаги, расстояние между каплями 3 см. Последовательно проводят весь цикл хроматографирования.

Пятна аминокислот на исследуемой хроматограмме аккуратно вырезают, каждое отдельно измельчают и помещают в пробирку с пробкой. Для элюирования аминокислот в каждую пробирку добавляют по 5,00 см<sup>3</sup> этилового спирта. Одновременно готовят растворы сравнения, помещая в пробирки чистые участки исследуемой хроматограммы, вырезанные с боковых сторон хроматограммы и равные по площади пятнам аминокислот, и добавляя такой же объем этилового спирта. Пробирки помещают на вибросмеситель и экстрагируют 40 мин (желательно в затемненном месте), при этом раствор приобретает алую окраску.

Измеряют оптическую плотность  $A$  стандартных растворов аминокислот на фотоэлектроколориметре в кювете толщиной слоя 1 см при зеленом светофильтре ( $\lambda = 530$  нм) относительно приготовленных растворов сравнения. Результаты измерений записывают в таблицу.

Аминокислота	Объем пробы, мм <sup>3</sup>	$c$ , мг/см <sup>3</sup>	$A$

По полученным данным строят градуировочный график в координатах: оптическая плотность — концентрация раствора. В выбранных пределах концентрации аминокислот график линеен.

Измеряют оптическую плотность исследуемых растворов аминокислот в тех же условиях, что и стандартных. По градуировочному графику находят содержание аминокислот в анализируемой пробе вина.

## Лабораторная работа № 82

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАФИНОЗЫ В ПРОДУКТАХ САХАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Рафиноза содержится в продуктах сахарного производства и негативно влияет на поляризметрическое определение сахарозы. При большом содержании рафинозы в расчетные формулы вводят поправку, учитывающую ее концентрацию и оптическую активность.

Определение рафинозы состоит в непосредственном хроматографировании анализируемого продукта (сироп, меласса) после

разбавления. Массовая доля сухих веществ в растворе должна составлять 20,0 %.

**Ц е л ь р а б о т ы:** определить содержание рафинозы в продуктах сахарного производства методом восходящей хроматографии на бумаге.

#### Приборы, посуда и реактивы

Хроматографическая камера для восходящей хроматографии (химический стакан высотой 8 –10 см и покровные стекла – 2 шт.).

Рефрактометр РПЛ или его аналог.

Пульверизатор.

Гидрофильная хроматографическая бумага.

Микропипетка вместимостью 0,1 см<sup>3</sup>.

Мерные пипетки вместимостью 5 и 10 см<sup>3</sup> – по 1 шт.

Мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> – 4 шт.

Химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Растворитель – смесь н.пропилового спирта, этилацетата и воды в объемном соотношении 7:1:2.

Проявитель – смесь спиртового раствора  $\alpha$ -нафтола с массовой долей 1,0 % и фосфорной кислоты в объемном соотношении 9:1.

Стандартный раствор рафинозы с массовой долей 10,0 %.

Сахароза, х.ч.

Хлорид калия, х.ч.

#### Порядок выполнения работы

**Подготовка хроматографической бумаги.** Вырезают полосу бумаги длиной 5–6 см, ширина зависит от размера хроматографической камеры. Снизу на расстоянии 1–1,5 см от нижнего края бумаги карандашом отмечают стартовую линию. Вдоль листа проводят линии, расстояние между которыми должно составлять 2 см. В середину каждой полоски наносят каплю раствора.

**Пробоподготовка.** Анализируемый продукт (сироп, мелас-су) разбавляют дистиллированной водой до содержания сухих веществ 20,0 % (контроль по рефрактометру). Из исходного раствора готовят серию стандартных растворов рафинозы с массовой долей 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 %. Все растворы должны содержать 20,0 % сухих веществ и одинаковое количество сахарозы. К стандартным растворам для достижения требуемой концентрации сухих веществ добавляют хлорид калия. Содержание сухих веществ проверяют по рефрактометру.

**Хроматографирование.** На стартовую линию хроматографической бумаги микропипеткой наносят по 1,00 мм<sup>3</sup> стандартных растворов рафинозы и анализируемого раствора. Диаметр пятна не должен превышать 2–3 мм, расстояние между пятнами – не менее 2 см. Бумагу подсушивают на воздухе и помещают в камеру для восходящей хроматографии. Камерой может служить химический стакан, который сверху закрывают двумя покровными стеклами (рис. 52). На дно стакана наливают растворитель. Между стеклами вертикально опускают бумагу с нанесенными растворами. Нижний край хроматограммы погружают в растворитель на 1 см. Верхний край бумаги должен выступать над поверхностью стекол, закрывающих камеру.

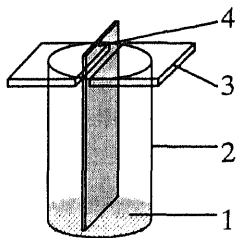


Рис. 52. Хроматографическая камера:  
1 – растворитель; 2 – химический стакан;  
3 – покровное стекло; 4 – хроматограмма

После смачивания всей бумаги растворитель испаряется с верхнего края хроматограммы, выступающего над стеклами, что приводит к дальнейшему движению растворителя с постоянной скоростью, равной скорости испарения. Разделение рафинозы и сахарозы, содержащейся в анализируемом продукте, достигается за 2 ч. Сахароза сдвигается на край хроматограммы, выступаю-



щий из камеры. Там же находятся присутствующие в растворе моносахариды, смешивание которых не влияет на определение рафинозы.

Полученную хроматограмму высушивают и проявляют, опрыскивая из пульверизатора раствором проявителя. Рафиноза проявляется в виде фиолетовых пятен.

#### ***Идентификация и количественное определение рафинозы.***

Для идентификации рафинозы сопоставляют положение окрашенных пятен стандартных образцов и анализируемого раствора на хроматограмме.

Содержание рафинозы в анализируемой пробе определяют визуальным сравнением интенсивности пятен, полученных при нанесении анализируемого и стандартных растворов с разными концентрациями.

### **ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ**

1. На чем основано разделение веществ методом хроматографии на бумаге?
2. К каким видам хроматографии относится хроматография на бумаге по агрегатному состоянию фаз, механизму разделения и форме проведения процесса?
3. Что является подвижной и неподвижной фазами?
4. Что служит количественной характеристикой распределения веществ на бумаге?
5. Что такое коэффициент  $R_f$  и как его рассчитывают?
6. Какие факторы влияют на коэффициент  $R_f$ ?
7. Какие требования предъявляются к хроматографической бумаге?
8. Как осуществляется нисходящая, восходящая, радиальная, одномерная и двухмерная хроматография на бумаге?
9. Каковы преимущества двухмерной хроматографии перед одномерной?
10. Как идентифицируют отдельные компоненты смеси?
11. Как выполняют количественные определения?
12. Какие задачи решаются методом хроматографии на бумаге?

## ПРОГРАММА ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ

### ВАРИАНТ № 1

1. Укажите параметр, по которому классифицируют распределительную хроматографию.

1. Механизм разделения.
2. Аппаратурное оформление.
3. Агрегатное состояние фаз.
4. Способ хроматографирования.

2. Закончите формулировку: площадь хроматографического пика характеризует...

5. ...качественный состав пробы.
6. ...полноту разделения.
7. ...количественное содержание компонентов в пробе.
8. ...последовательность выхода компонентов из колонки.

3. Какая реакция протекает на анионите?

9.  $\text{RAnH} + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{RAnNa} + \text{HCl}$ .
10.  $\text{RKtOH} + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{RKtCl} + \text{NaOH}$ .
11.  $\text{RH} + \text{NaNO}_3 \rightleftharpoons \text{RNa} + \text{HNO}_3$ .
12.  $\text{RHOH} + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{ClR Na} + \text{H}_2\text{O}$ .

4. Какое соединение применимо для регенерации катионита в Н-форме?

- |                            |                     |
|----------------------------|---------------------|
| 13. $\text{HCl}$ .         | 15. $\text{NaOH}$ . |
| 14. $\text{H}_2\text{O}$ . | 16. $\text{NaCl}$ . |

5. Какой компонент имеет наибольшую скорость перемещения по хроматографической бумаге, если растворимость веществ в воде убывает в ряду  $A > B > C > D$ ?

- |        |        |
|--------|--------|
| 17. B. | 19. C. |
| 18. A. | 20. D. |

## ВАРИАНТ № 2

1. По какому признаку классифицируется газожидкостная хроматография?

1. Аппаратурное оформление.
2. Агрегатное состояние фаз.
3. Механизм разделения.
4. Способ хроматографирования.

2. Укажите параметр, по которому идентифицируют вещества в газовой хроматографии.

5. Температура кипения.
6. Площадь хроматографического пика.
7. Время удерживания.
8. Высота хроматографического пика.

3. Какие ионы наиболее активно обмениваются на катионите?

- |                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| 9. $\text{Cl}^-$ , $\text{OH}^-$ .  | 11. $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ . |
| 10. $\text{Na}^+$ , $\text{Li}^+$ . | 12. $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$ .    |

4. Закончите формулировку: в основе метода распределительной хроматографии находится...

13. ...различие в адсорбционных свойствах определяемых компонентов.
14. ...обратимый стехиометрический обмен ионами.
15. ...различие в размерах молекул определяемых веществ.
16. ...различие в коэффициентах распределения веществ между двумя несмешивающимися жидкостями.

5. Какой реактив применяется для проявления пятна, образуемого  $\text{Cu}^{2+}$ , в методе круговой хроматографии на бумаге?

- |                        |                                |
|------------------------|--------------------------------|
| 17. Гидроксид аммония. | 19. Ферроцианид калия.         |
| 18. Диметилглиоксим.   | 20. Рубеановодородная кислота. |

### ВАРИАНТ № 3

1. Укажите параметр, по которому классифицируют элюентную хроматографию.

1. Механизм разделения.
2. Способ хроматографирования.
3. Аппаратурное оформление.
4. Агрегатное состояние фаз.

2. Закончите формулировку: эффективность хроматографической колонки характеризуют...

5. ...относительная ширина пиков и число теоретических тарелок.
6. ...материал, из которого изготовлена колонка и ее форма.
7. ...диаметр и длина колонки.
8. ...высота и ширина пиков.

3. По какой формуле рассчитывают массовую долю компонента (%) в смеси при определении методом нормировки?

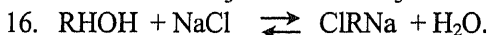
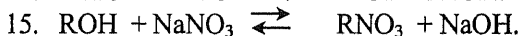
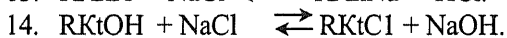
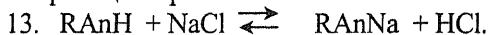
$$9. \omega_i = \frac{S_i}{\sum S_{\text{ст}}} \cdot r \cdot 100.$$

$$11. \omega_i = S_i / \sum_{i=1}^n S_n \cdot 100.$$

$$10. \omega_i = S_i \cdot 100 / \sum_{i=1}^n S_n.$$

$$12. \omega_i = \frac{S_i}{S_{\text{ст}}} \cdot r \cdot 100.$$

4. Какая реакция протекает на катионите?



5. Укажите неподвижную фазу при применении гидрофобной хроматографической бумаги.

17. Вода.

19. Проявитель.

18. Органический растворитель.

20. Анализируемый раствор.

## ВАРИАНТ № 4

1. По какому параметру классифицируется ионообменная хроматография?

1. Механизм разделения.
2. Аппаратурное оформление.
3. Агрегатное состояние фаз.
4. Способ хроматографирования.

2. Укажите основное требование, предъявляемое к неподвижной фазе в газовой хроматографии.

5. Способность растворять определяемые вещества.
6. Инертность к определяемым веществам.
7. Небольшая вязкость.
8. Высокая селективность по отношению к определяемым веществам.

3. Какой компонент имеет наибольшую скорость перемещения по хроматографической колонке, если адсорбционное сродство веществ к неподвижной фазе снижается в ряду  $A > B > C > D$ ?

- |        |        |
|--------|--------|
| 9. C.  | 11. B. |
| 10. A. | 12. D. |

4. Через колонку, заполненную анионитом в ОН-форме, пропустили раствор KCl. Что находится в элюате?

- |                       |          |
|-----------------------|----------|
| 13. HCl.              | 15. KOH. |
| 14. H <sub>2</sub> O. | 16. KCl. |

5. По какой формуле рассчитывают коэффициент подвижности в методе хроматографии на бумаге?

- |   |   |
|---|---|
| 17. $R_f = \frac{X}{X_f}$ .             | 19. $K_p = \frac{c_{\text{ИФ}}}{c_{\text{ПФ}}}$ . |
| 18. $R_f = \frac{v_B}{v_{\text{ПФ}}}$ . | 20. $K_p = \frac{X}{X_f}$ .                       |

## ВАРИАНТ № 5

1. По какому параметру классифицируется фронтальная хроматография?

1. Механизм разделения.
2. Аппаратурное оформление.
3. Агрегатное состояние фаз.
4. Способ хроматографирования.

2. Закончите определение: время удерживания компонента в колонке – это время...

5. ...от начала ввода пробы до начала сигнала детектора.
6. ...от момента ввода пробы до максимального выхода компонента из колонки.
7. ...от начала сигнала детектора до выхода компонента из колонки.
8. ...от момента ввода пробы до последнего максимального сигнала детектора.

3. Какая реакция протекает на амфолите?

9.  $\text{RAnH} + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{RAnNa} + \text{HCl}$ .
10.  $\text{RKtOH} + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{RKtCl} + \text{KOH}$ .
11.  $\text{RH} + \text{NaNO}_3 \rightleftharpoons \text{RNa} + \text{HNO}_3$ .
12.  $\text{RHOH} + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{ClR Na} + \text{H}_2\text{O}$ .

4. Укажите параметр, по которому идентифицируют вещества методом хроматографии на бумаге.

13. Площадь пятна.
14. Специфическая окраска пятна.
15. Последовательность распределения веществ.
16. Интенсивность окраски пятна.

5. Какой реактив является проявителем на  $\text{Fe}^{3+}$ ?

- |                      |                                |
|----------------------|--------------------------------|
| 17. Ализарин.        | 19. Ферроцианид калия.         |
| 18. Диметилглиоксим. | 20. Рубеановодородная кислота. |

## ВАРИАНТ № 6

1. Укажите механизм разделения веществ в методе газожидкостной хроматографии.

- |                       |                  |
|-----------------------|------------------|
| 1. Адсорбционный.     | 3. Осадочный.    |
| 2. Распределительный. | 4. Ионообменный. |

2. Закончите формулировку: детектор предназначен для...

- 5. ...получения и регистрации аналитического сигнала.
- 6. ...равномерного перемещения смеси в колонке.
- 7. ...введения пробы в хроматограф.
- 8. ...статистической обработки результатов.

3. Через колонку, заполненную катионитом в Н-форме, пропустили раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Что находится в элюате?

- |                            |                               |
|----------------------------|-------------------------------|
| 9. $\text{HCl}$ .          | 11. $\text{NH}_4\text{OH}$ .  |
| 10. $\text{H}_2\text{O}$ . | 12. $\text{H}_2\text{SO}_4$ . |

4. Закончите формулировку: сорбционную способность ионита количественно характеризует ...

- 13. ...удельная поверхность.
- 14. ...обменная емкость.
- 15. ...размер частиц ионита.
- 16. ...способность к набуханию.

5. Укажите неподвижную фазу при применении гидрофильной хроматографической бумаги.

- |                          |                                |
|--------------------------|--------------------------------|
| 17. Компоненты смеси.    | 19. Вязкая жидкость.           |
| 18. Вода в порах бумаги. | 20. Органический растворитель. |

## ВАРИАНТ № 7

1. По какому параметру классифицируется осадочная хроматография?

- 1. Аппаратурное оформление.
- 2. Механизм разделения.

3. Агрегатное состояние фаз.
  4. Способ хроматографирования.
2. Как измеряется время удерживания по хроматограмме?
    5. От начала пика до его конца.
    6. По расстоянию между пиками.
    7. От момента ввода пробы до начала пика.
    8. От момента ввода пробы до максимума пика.
  3. Укажите неподвижную фазу в газожидкостной хроматографии.
    9. Вязкая жидкость.
    10. Твердый адсорбент.
    11. Вязкая жидкость, закрепленная на твердом носителе.
    12. Органический растворитель.
  4. Какие группы относятся к фиксированным ионам катионита?
 

13. $\text{Cl}^-$ , $\text{OH}^-$ .	15. $-\text{NH}_2^+$ , $=\text{NH}^+$ .
14. $-\text{COO}^-$ , $-\text{SO}_3^-$ .	16. $-\text{NH}_2^+$ , $-\text{CO}_2^{2-}$ .
  5. Что показывает коэффициент  $R_f$ ?
    17. Расстояние от линии старта до центра пятна.
    18. Отношение расстояния от линии старта до центра пятна к расстоянию, пройденному фронтом растворителя.
    19. Разность расстояний от линии старта до фронта растворителя и до центра пятна.
    20. Отношение расстояния, пройденного растворителем, к расстоянию, пройденному анализируемым компонентом.

### ВАРИАНТ № 8

1. Какой параметр находится в основе разделения веществ методом эксклюзионной хроматографии?
  1. Коэффициент распределения вещества.
  2. Размер молекул разделяемых веществ.



3. Адсорбционное сродство веществ к сорбенту.
4. Константы растворимости осадков.

2. В какой последовательности выйдут спирты из колонки, если растворимость в неподвижной жидкой фазе убывает в ряду  $C_3H_7OH > C_2H_5OH > CH_3OH$ ?

5.  $C_3H_7OH$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3OH$ .
7.  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $C_3H_7OH$ .
6.  $C_2H_5OH$ ,  $C_3H_7OH$ ,  $CH_3OH$ .
8.  $CH_3OH$ ,  $C_3H_7OH$ ,  $C_2H_5OH$ .

3. Какие ионы обмениваются на анионите?

9.  $Cl^-$ ,  $OH^-$ .
11.  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ .
10.  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ .
12.  $H^+$ ,  $HCOO^-$ .

4. Закончите формулировку: объемная емкость ионита – это число...

13. ...миллиграмм-эквивалентов ионов, поглощенных 1 г сухого ионита.
14. ...миллиграммов ионов, поглощенных 1 г сухого ионита.
15. ...миллиграмм-эквивалентов ионов, поглощенных 1 см<sup>3</sup> набухшего ионита.
16. ...миллиграмм-эквивалентов ионов, поглощенных 1 см<sup>3</sup> набухшего ионита.

5. Для разделения методом двухмерной хроматографии смесь...

17. ...наносят на верхний, затем на нижний край хроматограммы.
18. ...разделяют последовательным действием двух растворителей.
19. ...разделяют одним растворителем, затем действуют другим в направлении, перпендикулярном первоначальному.
20. ...разделяют одним растворителем, затем действуют другим в обратном направлении.

## ВАРИАНТ № 9

1. По какому параметру классифицируется плоскостная хроматография?

1. Агрегатное состояние фаз.
2. Аппаратурное оформление.
3. Механизм разделения.
4. Способ хроматографирования.

2. Укажите качественную характеристику хроматографического пика.

- |                       |                 |
|-----------------------|-----------------|
| 5. Время удерживания. | 7. Высота пика. |
| 6. Площадь пика.      | 8. Ширина пика. |

3. Что применяется для заполнения колонки в газoadсорбционной хроматографии?

9. Сорбент с неподвижной жидкой фазой.
10. Адсорбент.
11. Подвижная фаза.
12. Носитель неподвижной фазы.

4. Для снижения жесткости пробу воды следует пропустить через...

- |                  |                 |
|------------------|-----------------|
| 13. ...амфолит.  | 15. ...анионит. |
| 14. ...катионит. | 16. ...цеолит.  |

5. Растворимость витаминов в неподвижной органической фазе возрастает в ряду  $E < D < A$ . Какой витамин имеет наибольшую скорость перемещения по хроматографической бумаге?

- |        |            |
|--------|------------|
| 17. E. | 19. D и E. |
| 18. D. | 20. A.     |

## ВАРИАНТ № 10

1. Укажите механизм, по которому происходит разделение компонентов в методе хроматографии на бумаге.

- |                   |                       |
|-------------------|-----------------------|
| 1. Адсорбционный. | 3. Распределительный. |
| 2. Осадочный.     | 4. Ионообменный.      |

2. Что отличает газоадсорбционную хроматографию от газожидкостной?

5. Аппаратурное оформление.
6. Объекты анализа.
7. Механизм разделения.
8. Способ хроматографирования.

3. Какая реакция протекает на анионите?

9.  $\text{RAnH} + \text{NaNO}_3 \rightleftharpoons \text{RAnNa} + \text{HNO}_3$ .
10.  $\text{RKtOH} + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{RKtCl} + \text{KOH}$ .
11.  $\text{RH} + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{RNa} + \text{HCl}$ .
12.  $\text{RHOH} + \text{NaNO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_3\text{RNa} + \text{H}_2\text{O}$ .

4. Закончите формулировку: хроматографическая бумага является...

13. ...неподвижной фазой.
14. ...адсорбентом компонентов смеси.
15. ...носителем неподвижной фазы.
16. ...подвижной фазой.

5. Укажите условие раздельного определения двух веществ в смеси методом хроматографии на бумаге.

- |                             |                             |
|-----------------------------|-----------------------------|
| 17. $R_f(1) \gg R_f(2)$ .   | 19. $R_f(1) = R_f(2) = 1$ . |
| 18. $R_f(1) = R_f(2) = 0$ . | 20. $K_p(1) = K_p(2)$ .     |

#### ВАРИАНТ № 11

1. Укажите способ хроматографирования в методе газожидкостной хроматографии.

- |                 |                       |
|-----------------|-----------------------|
| 1. Фронтальный. | 3. Вытеснительный.    |
| 2. Элюентный.   | 4. Распределительный. |

2. Закончите формулировку: разделение компонентов в газоадсорбционной хроматографии основано на различиях в ...

9. ...молекулярных массах.
10. ...коэффициентах распределения.
11. ...адсорбционной способности.
12. ...константах растворимости.

3. Какие ионы разделяются на катионите?

- |   |  |
|---|--|
| 9. $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ . | 11. $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{K}^+$ .  |
| 10. $\text{Na}^+$ , $\text{Li}^+$ .     | 12. $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$ . |

4. Укажите компонент, имеющий наименьшую скорость перемещения по хроматографической бумаге, если растворимость веществ в неподвижной фазе возрастает в ряду  $A < B < C < D$ .

- |        |        |
|--------|--------|
| 13. C. | 15. B. |
| 14. A. | 16. D. |

5. Укажите специфический проявитель при определении  $\text{Ni}^{2+}$ .

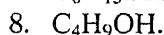
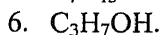
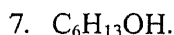
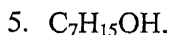
17. Диметилглиоксим.
18. Ферроцианид калия.
19. Рубеановодородная кислота.
20. Ализарин.

## ВАРИАНТ № 12

1. По какому параметру классифицируется газоадсорбционная хроматография?

1. Способ хроматографирования.
2. Аппаратурное оформление.
3. Механизм разделения.
4. Агрегатное состояние фаз.

2. Какой спирт выходит из колонки первым, если растворимость спиртов в неподвижной жидкой фазе возрастает в ряду  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} < \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} < \text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH} < \text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ ?



3. Укажите сорбент, применяемый для очистки хлорированной воды от  $Cl^-$ .

9. Катионит.

11. Анионит.

10. Амфолит.

12. Смешанный слой смол.

4. Закончите формулировку: массовая емкость ионита – это число...

13. ...миллиграмм-эквивалентов ионов, поглощенных  $1\text{ см}^3$  набухшего ионита.

14. ...миллиграммов ионов, поглощенных 1 г сухого ионита.

15. ...миллиграмм-эквивалентов ионов, поглощенных  $1\text{ см}^3$  набухшего ионита.

16. ...миллиграмм-эквивалентов ионов, поглощенных 1 г сухого ионита.

5. Укажите вид хроматографической бумаги и неподвижную фазу для разделения и определения водонерастворимых веществ.

17. Гидрофильная, вода в порах бумаги.

18. Гидрофобная, органический растворитель в порах бумаги.

19. Гидрофобная, неорганический растворитель в порах бумаги.

20. Гидрофильная, органический растворитель.

### ВАРИАНТ № 13

1. По какому параметру классифицируется колоночная хроматография?

1. Агрегатное состояние фаз.

2. Аппаратурное оформление.

3. Механизм разделения.

4. Способ хроматографирования.

2. Укажите колонку стенки которой являются носителем неподвижной жидкой фазы.

- |                     |                     |
|---------------------|---------------------|
| 5. Насадочная.      | 7. Макронасадочная. |
| 6. Микронасадочная. | 8. Капиллярная.     |

3. Какой фактор влияет на коэффициент распределения  $K_p$ ?

- 9. Природа вещества.
- 10. Концентрация вещества в неподвижной фазе.
- 11. Концентрация вещества в анализируемой смеси.
- 12. Концентрация вещества в подвижной фазе.

4. В какой последовательности от центра к периферии на хроматографической бумаге распределятся ионы, если растворимость хлоридов в воде увеличивается в ряду  $\text{CoCl}_2 < \text{MgCl}_2 < \text{SnCl}_2$ ?

- |  |  |
|--|--|
| 13. $\text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Sn}^{2+}$ . | 15. $\text{Mg}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ . |
| 14. $\text{Sn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ . | 16. $\text{Sn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ . |

5. Каковы пределы измерения коэффициента подвижности  $R_f$ ?

- |             |             |
|-------------|-------------|
| 17. 1 – 10. | 19. 0 – 1   |
| 18. 0 – 100 | 20. 1 – 100 |

#### ВАРИАНТ № 14

1. По какому параметру классифицируется гель-хроматография?

- 1. Способ хроматографирования.
- 2. Механизм разделения.
- 3. Агрегатное состояние фаз.
- 4. Аппаратурное оформление.

2. Укажите метод, не относящийся к методам количественного определения?

- 5. Метод нормировки.
- 6. Метод внутреннего стандарта.

7. Применение веществ-тестеров.
8. Метод абсолютной градуировки.

3. Какой ионит применяют для выделения из пробы органических кислот в свободном виде?

- |              |              |
|--------------|--------------|
| 9. Катионит. | 11. Анионит. |
| 10. Цеолит.  | 12. Амфолит. |

4. По какому уравнению можно рассчитать содержание нитрата натрия в растворе?

13.  $\text{RAnH} + \text{NaNO}_3 \rightleftharpoons \text{RAnNa} + \text{HNO}_3$ .
14.  $\text{RKtOH} + \text{NaNO}_3 \rightleftharpoons \text{RKtNO}_3 + \text{NaOH}$ .
15.  $\text{RKtCl} + \text{NaNO}_3 \rightleftharpoons \text{RKtNO}_3 + \text{NaCl}$ .
16.  $\text{RAnNa} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{RAnH} + \text{NaNO}_3$ .

5. В какой последовательности от центра к периферии на хроматографической бумаге распределяются жирорастворимые витамины, если растворимость в неподвижной фазе увеличивается в ряду  $E < D < A$ ?

- |              |              |
|--------------|--------------|
| 17. E, D, A. | 19. A, D, E. |
| 18. D, E, A. | 20. A, E, D. |



# ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

## ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Работа в химической лаборатории сопряжена с опасными и вреднодействующими факторами. Основа безопасной работы – строгое соблюдение правил техники безопасности. Самые подробные инструкции не могут предусмотреть все конкретные ситуации, возникающие в учебной лаборатории, поэтому важно не только знать правила техники безопасности, но и уметь применять их в повседневной работе.

К работе в лаборатории допускаются студенты, прошедшие инструктаж по охране труда и технике безопасности, о чем делается соответствующая запись в журнале. Преподаватель и лаборант должны продемонстрировать студентам порядок организации рабочего места, безопасные приемы работы, способы обнаружения неисправностей в оборудовании лаборатории.

Каждый студент, работающий в лаборатории, должен иметь специальную защитную одежду – халат и косынку. При разбавлении кислот и щелочей обязательны защитные очки, резиновые перчатки и поливиниловый фартук.

При выполнении анализа важно рационально строить свою работу по принципу: аппаратура стоит – человек движется. Для каждой работы или отдельной операции отводится определенное место или лабораторный стол.

Принимать пищу в лаборатории и пользоваться для этих целей химической посудой категорически запрещается.

## РАБОТА С ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДОЙ

Стеклоянная и кварцевая посуда очень хрупка, при работе с ней необходима крайняя осторожность. Химическая посуда, как правило, тонкостенна, при небрежном отношении ее легко разбить и повредиться осколками. Особенно опасны порезы осколками посуды, загрязненной химическими реактивами. Тяжелые



травмы вызывает попадание осколков стекла в глаза, а также глубокие порезы.

*Основные правила работы с химической посудой.*

◆ При работе с посудой нельзя прилагать физические усилия.

◆ Химическую посуду нельзя резко ставить на стол, особенно если стол металлический или покрыт керамической плиткой.

◆ Категорически запрещается работа с посудой, имеющей трещины и отбитые края.

◆ Нагревать можно химическую посуду из термостойкого стекла с соответствующей маркировкой. Раствор в стеклянной посуде следует нагревать на асбестовой сетке, нагревание на открытом огне допускается только для специальной посуды (например, колбы Кьельдаля). Категорически запрещается нагревать растворы в герметически закрытых сосудах или с плотно закрытыми пробками.

◆ Приготовление некоторых растворов связано с растворением веществ, которое сопровождается резким повышением температуры (экзотермические реакции). Для этого применяют термостойкую посуду, чаще всего изготовленную из фарфора.

◆ Озоление пробы проводят в кварцевых или фарфоровых тиглях.

◆ После окончания работы посуду необходимо тщательно вымыть и ополоснуть дистиллированной водой. При пользовании "ершами" следует соблюдать осторожность, так как ими легко пробить дно или стенки. Для предотвращения этого на металлический конец "ерша" надевают кусочек резиновой трубки.

## РАБОТА С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКТИВАМИ

Работа в химической лаборатории связана с применением различных реактивов, поэтому в лаборатории необходим определенный их запас.

На рабочих местах находятся реактивы, не представляющие опасности (разбавленные растворы кислот, солей, оснований).

Концентрированные кислоты и растворы щелочей хранятся в вытяжном шкафу, где и выполняются работы с применением этих реактивов. Огнеопасные и вреднодействующие вещества (эфир, спирты, ароматические соединения) следует хранить в отдельном прохладном помещении и получать их только в день выполнения работы.

Большинство лабораторных работ связано с применением растворов кислот и щелочей. Эти растворы оказывают раздражающее действие на слизистые оболочки верхних дыхательных путей, поражают легкие. При попадании на кожу растворы кислот и щелочей вызывают ожоги, при попадании в желудок – отравление.

*При работе с кислотами и щелочами необходимо соблюдать следующие правила.*

- ♦ Работу с этими реактивами следует проводить только в специальной защитной одежде с использованием при необходимости защитных очков, респираторов.

- ♦ Для отбора растворов пипеткой нужно применять резиновую грушу или специальные насадки.

- ♦ При переливании растворов необходимо пользоваться воронками.

- ♦ При разбавлении кислот *их следует медленно небольшими порциями приливать к воде* (но не наоборот!), выделение большого количества тепловой энергии может привести к выбросу раствора и ожогу.

- ♦ Запрещается сливать отработанные реактивы в канализацию, для этого предназначены специальные сосуды.

- ♦ Пролитые на пол растворы кислот или щелочей необходимо присыпать песком, после удаления песка это место следует нейтрализовать раствором уксусной кислоты или соды, затем промыть водой.

## РАБОТА С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Работа с органическими растворителями и другими огнеопасными веществами требует особой осторожности, так как их

пары способны распространяться на значительные расстояния и воспламеняться.

*При работе с органическими растворителями следует соблюдать следующие правила.*

- ◆ Количество хранящихся в лаборатории (в вытяжном шкафу) органических растворителей не должно превышать суточную потребность.

- ◆ Работу с органическими растворителями следует проводить в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

- ◆ При проливе органических растворителей необходимо немедленно засыпать место пролива песком, затем сгрести его на деревянную лопату.

- ◆ Запрещается сливать в канализацию отходы органических растворителей, для этого имеются специальные сосуды.

## ПОЖАРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Учебная лаборатория должна быть оснащена средствами тушения пожара (огнетушитель, асбестовое одеяло или войлок, ящик с песком).

*При работе с огнеопасными веществами необходимо выполнять следующие правила.*

- ◆ Все работы выполняются в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

- ◆ Не допускается попадание горючих паров в атмосферу лаборатории.

- ◆ Исключается возможность воспламенения при пожароопасной концентрации паров.

- ◆ Заранее принимаются меры, уменьшающие последствия возможного возгорания.

*О пожарах в лаборатории следует помнить следующее.*

- ◆ Огнеопасные и взрывчатые вещества должны находиться в безопасном месте.

- ◆ Средства пожаротушения должны быть немедленно использованы и одновременно вызвана пожарная охрана.

◆ Горящие не растворимые в воде вещества, особенно жидкости (бензол, бензин и т.п.) тушить водой нельзя.

◆ Горящую электропроводку нельзя тушить водой и пенным огнетушителем, для этого служат порошковые или углекислотные огнетушители.

◆ Песок для тушения пожара всегда должен быть чистым и сухим.

◆ Нагревательные приборы, работающие на газе, а также газовые краны и газопровод должны быть исправны.

## ЭЛЕКТРОБЕЗОПАСНОСТЬ

Приборы подключаются к сети переменного тока с напряжением 220 или 380 В и представляют определенную опасность при нарушении правил электробезопасности.

*Основные правила электробезопасности.*

◆ Относительная влажность воздуха в лаборатории с электроприборами не должна превышать 60–70 %.

◆ Все приборы должны иметь контур заземления. Расстояние электроприборов от заземленных вспомогательных коммуникаций должно составлять не менее 1,5–3 м.

◆ Нельзя работать на приборах с поврежденной электроизоляцией и заземлением.

◆ К выполнению лабораторной работы следует приступать только после изучения инструкции к прибору.

◆ Студентам категорически запрещается самостоятельно производить ремонт электрооборудования.

◆ После окончания занятия необходимо выключить прибор в соответствии с инструкцией, отключить вентиляцию и электричество (осветительную и силовую сеть), закрыть водопроводные краны.

## ПЕРВАЯ МЕДИЦИНСКАЯ ПОМОЩЬ В ЛАБОРАТОРИИ

В учебной лаборатории иногда требуется неотложная медицинская помощь: при порезах рук стеклом, при ожогах горячими

предметами, кислотами, щелочами, парами некоторых веществ. При особо серьезных травмах необходимо немедленно вызвать скорую помощь.

В лаборатории на видном месте должна находиться аптечка, в состав которой входят: стерильный бинт, гигроскопическая вата, резиновый жгут, спиртовой раствор иода, растворы борной и лимонной кислот, раствор гидрокарбоната натрия, перманганат калия, этиловый спирт, раствор аммиака, настойка или таблетки валерианы, анальгин, димедрол, стрептоцид, мазь от ожогов.

*Первая помощь при ожогах.* Ожоги получают от огня и нагревательных приборов, при работе с кислотами и щелочами.

*Тепловые ожоги подразделяют на три степени:*

*I степень* – покраснение кожи; на обожженный участок накладывают вату, пропитанную этиловым спиртом (90–96 %) или раствором перманганата калия (3–5 %);

*II степень* – появление пузырей; оказание первой помощи такое же, что и при ожогах I степени;

*III степень* – разрушение тканей; рану покрывают стерильной повязкой и немедленно обращаются к врачу.

При ожогах кислотами необходимо немедленно промыть обожженное место большим объемом воды, затем раствором гидрокарбоната натрия с массовой долей 2 %. При сильном ожоге следует обратиться к врачу.

При ожогах щелочами обожженное место промывают большим объемом воды и обрабатывают раствором борной или лимонной кислоты с массовой долей 2 %.

При повреждении глаз следует немедленно промыть их большим объемом воды, при ожоге кислотой – раствором пищевой соды, затем раствором борной кислоты и обратиться к врачу.

При попадании кислоты в рот для полоскания применяют водную суспензию мела или оксида магния; при попадании щелочи – раствор уксусной или лимонной кислот с массовой долей 1 %, затем следует выпить молоко.

*Первая помощь при ранениях.* Нельзя промывать рану водой. Рану необходимо очистить (удалить стекло и т.д.), пользуясь стерильной марлей или пинцетом. Смазать кожу вокруг раны спиртовым раствором иода с массовой долей 3 % (не допускать попа-

дание иода в рану!). При порезе присыпать рану порошком стрептоцида и наложить повязку. При сильном кровотечении наложить жгут, покрыть рану стерильной повязкой и обратиться к врачу.

*Первая помощь при отравлениях.* Если отравление произошло через пищевод, необходимо выпить 4–6 стаканов теплой воды и вызвать рвоту. При отравлении газами и парами летучих веществ следует перенести пострадавшего на воздух, не допуская охлаждения тела, предоставить полный покой и давать вдыхать кислород. Если дыхание прекратилось, необходимо делать искусственное дыхание.

При отравлениях кислотами необходимо многократно полоскать рот раствором соды с массовой долей 5 %. При всех отравлениях следует срочно обратиться к врачу.

*Первая помощь при поражении электрическим током.* В первую очередь необходимо отключить ток (пересечь провод, отвести его от пострадавшего сухой палкой, веревкой или другим предметом), переместить пострадавшего дальше от провода, взяв его за сухие части одежды. Оказывающий помощь должен оградить себя от действия электрического тока, надев резиновые перчатки, резиновую обувь, встав на сухую доску или асбест.

Если пострадавший не приходит в сознание, следует проверить его пульс и дыхание, обрызгать лицо холодной водой, дать вдохнуть пары аммиака. Когда сознание вернется к пострадавшему, нужно дать выпить 15–20 капель настойки валерианы и горячий чай. Если дыхание и пульс отсутствует, необходимо немедленно приступить к искусственному дыханию "изо рта в рот" с одновременным массажем сердца.



## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. А й в а з о в Б.В. Введение в хроматографию. – М.: Высш. шк., 1983. – 240 с.
2. А й в а з о в Б.В. Основы газовой хроматографии.– М.: Высш. шк., 1977. – 182 с.
3. А л е к с е е в В.Н. Количественный анализ. – М.: Мир, 1972.– 504 с.
4. А н т и п о в а Л.В., А л ы м о в а А.Т., К а л и н к и н а С.П., К о р е н м а н Я.И. Методы анализа мяса и мясных продуктов/Воронеж. гос. технол. акад.– Воронеж, 1995.–12 с.
5. Б о н ч е в П. Р. Введение в аналитическую химию. – Л.: Химия, 1978. – 496 с.
6. Б у г а е н к о И. Ф. Технологический контроль сахарного производства. – М.: Агропромиздат, 1989. – 216 с.
7. В а с и л ь е в В.П. Аналитическая химия. В 2-х кн. – М.: Высш. шк., 1989.– 1 кн. – 320 с., 2 кн. – 384 с.
8. В о с к р е с е н с к и й П.И. Техника лабораторных работ.– М.: Химия, 1969.– 720 с.
9. Г о л ь д б е р г К.А., В и г д е р г а у з М.С. Введение в газовую хроматографию.– М.: Химия, 1990. – 351 с.
10. Гос. стандарты: Молоко, молочные продукты, консервы молочные. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. – 154 с.
11. Д о б ж и ц к и й Я. Химический анализ в сахарном производстве.– М.: Агропромиздат, 1985.– 351 с.
12. Ж в а н к о Ю. Н., П а н к р а т о в а Г. В., М а м е д о в а З.И. Аналитическая химия и технохимический контроль в общественном питании.– М.: Высш. шк., 1989. – 271 с.
13. Ж у р а в с к а я Н.К., Г у т н и к Б.Е., Ж у р а в с к а я Н.А. Технохимический контроль производства мяса и мясопродуктов.– М.: Колос, 1999.–175 с.
14. З в е р е в а Л.Ф., Н е м ц о в а З.С., В о л к о в а Н.П. Технология и технохимический контроль хлебопекарного производства.–М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1983.– 416 с.
15. Индикаторы. В 2-х кн./Под ред. Э.Бишоп.– М.: Мир, 1976.– 1 кн. – 383 с., 2 кн. – 460 с.

16. Инструкция по химико-технологическому контролю и учету сахарного производства.— Киев: ВНИИСП, 1983. — 476 с.

17. Инструкция по технохимическому и микробиологическому контролю спиртового производства.— М.: Агропромиздат, 1986.— 398 с.

18. И о ф ф е Б.В. Рефрактометрические методы химии.— Л.: Химия, 1974.— 400 с.

19. К о р е н м а н Я.И. Практикум по аналитической химии. Титриметрические методы анализа. — Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1986. — 244 с.

20. К о р е н м а н Я.И. Практикум по аналитической химии. Оптические методы анализа. — Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1989. — 230 с.

21. К о р е н м а н Я.И. Практикум по аналитической химии. Электрохимические методы анализа. — Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1992. — 192 с.

22. К о р е н м а н Я.И. Практикум по аналитической химии. Хроматографические методы анализа. — Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад., 2000. — 335 с.

23. К о р е н м а н Я.И., К а л и н к и н а С.П., Ф о к и н В.Н. Лабораторные работы по амперометрическому титрованию/Воронеж. гос. технол. акад.— Воронеж, 1996.— 15 с.

24. К о р е н м а н Я.И., К у ч м е н к о Т.А. Анализ пищевых продуктов методом ионообменной хроматографии /Воронеж. гос. технол. акад.— Воронеж, 1998.— 11 с.

25. К о р е н м а н Я.И., Л и с и ц к а я Р.П. Хроматография на бумаге /Воронеж. гос. технол. акад.— Воронеж, 1996.—12 с.

26. К о р е н м а н Я.И., Л и с и ц к а я Р.П. Лабораторные работы по фотоэлектроколориметрическому методу. Анализ пищевых продуктов/Воронеж. гос. технол. акад. — Воронеж, 1998.— 12 с.

27. К о р е н м а н Я.И., Н и ф т а л и е в С.И. Анализ пищевых продуктов методом хроматографии на бумаге/Воронеж. гос. технол. акад.— Воронеж, 1999.— 12 с.

28. К о р е н м а н Я.И., П о д о л и н а Е.А. Газохроматографический анализ пищевых объектов/Воронеж. гос. технол. акад.— Воронеж, 1998.— 8 с.



29. К о р е н м а н Я.И., П о д о л и н а Е.А. Метод фотометрии пламени в анализе пищевых продуктов/Воронеж. гос. технол. акад.– Воронеж, 1999.– 12 с.

30. К о р е н м а н Я.И., С у х а н о в П.Т., К а л и н к и н а С.П. Задачник по аналитической химии. Титриметрические методы.– Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2001. – 336 с.

31. К о р е н м а н Я.И., Х а р и т о н о в а Л.А. Анализ пищевых объектов методом хроматографии в тонком слое/Воронеж. гос. технол. акад.– Воронеж, 1998.–8 с.

32. К о р е н м а н Я.И., Х а р и т о н о в а Л.А. Анализ пищевых продуктов методом газовой хроматографии/Воронеж. гос. технол. акад.–Воронеж, 1999.–16 с.

33. К о р е н м а н Я.И., Ш а р ш а к о в а Л.Н. Анализ пищевых объектов методом газовой хроматографии /Воронеж. гос. технол. акад.– Воронеж, 1996.– 12 с.

34. К р у с ь Г.Н., Ш а л ы г и н а А.М., В о л о т к и н а З.В. Методы исследования молока и молочных продуктов.– М.: Колос, 2000.– 368 с.

35. К у з ь я к о в Ю. Я., С е м е н е н к о К.А., З о р о в Н.Б. Методы спектрального анализа. – М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1990. – 212 с.

36. К у н ц е У., Ш в е д т Г. Основы качественного и количественного анализа. – М.: Мир, 1997. – 424 с.

37. Л а й т и н е н Г.А., Х а р р и с В.Е. Химический анализ.– М.: Химия, 1979. – 624 с.

38. Л и с и ц к а я Р.П. Физико-химические методы анализа/ Воронеж. гос. технол. акад.– Воронеж, 2000. – 39 с.

39. Л у р ь е И.С. Технология и технoхимический контроль кондитерского производства.– М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1981.– 328 с.

40. Л у р ь е И.С. Технoхимический контроль сырья в кондитерском производстве: Справочник – М.: Агропромиздат, 1987.–272 с.

41. Л у р ь е Ю.Ю. Справочник по аналитической химии.– М.: Химия, 1979. – 480 с.

42. М а л ь ц е в А. А. Молекулярная спектроскопия. – М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1980. – 271с.

43. М у р а в и ц к а я Л.В. Технохимический контроль пивоваренного и безалкогольного производств и основы управления качеством продукции.– М.: Агропромиздат, 1987.– 256 с.
44. Н и к о л ь с к и й Б.П., М а т е р о в а Е.А. Ионоселективные электроды.– Л.: Химия, 1980 – 239 с.
45. Основы аналитической химии. В 2-х кн./Под ред. Ю.А.Золотова.– М.: Высш. шк., 1999.– 1 кн. – 352 с., 2 кн. – 496 с.
46. Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под ред. Ю.А.Золотова.–М.: Высш. шк., 2001.– 464 с.
47. П а т р а т и й А. П., А р и с т о в а В. П. Справочник для работников лабораторий предприятий молочной промышленности.– М.: Пищепромиздат, 1980. – 240 с.
48. П о л у э к т о в Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. – М.: Химия, 1967.– 160 с.
49. П о л ы г а л и н а Г.В. Технохимконтроль спиртового и ликероводочного производства. – М.: Колос, 1999.– 336 с.
50. П и л и п е н к о А.Т., П я т н и ц к и й И.В. Аналитическая химия. – М.: Химия, 1990. – 846 с.
51. Практикум по физико-химическим методам анализа/ Под ред. О.М.Петрухина. – М.: Химия, 1987. – 245 с.
52. Р а б и н о в и ч В.А., Х а в и н З.Я. Краткий химический справочник.– СПб.: Химия, 1992. – 376 с.
53. С а к о д ы н с к и й К.И., Б р а ж н и к о в В.В., В о л к о в С.А., З е л ь в е н с к и й В.Ю. Аналитическая хроматография. – М.: Химия, 1993.– 464 с.
54. С и л и н П.М., С и л и н а Н.П. Химический контроль свеклосахарного производства.–М.:Пищевая пром-ть,1977.–240 с.
55. С к у г Дж.,У э с т П. Основы аналитической химии.– М.: Мир 1979. – 918 с.
56. Т ё р е к М., М и к а й., Г е г у ш Э. Эмиссионный спектральный анализ. В 2-х кн. – М.: Мир, 1982 – 1 кн. – 286 с., 2 кн. – 464 с.
57. Ф е р т м а н Г.И., Ш о й х е т М.И. Химико-технологический контроль спиртового и ликеро-водочного производства.– М.: Пищевая пром-ть, 1975. – 440 с.
58. Ф р и т ц Дж., Х и ф т ь е Г., П о л л а н д К. Ионная хроматография. – М.: Мир, 1984.– 250 с.

59. Химико-технологический контроль виноделия/Под ред. Г.Г.Агабальянца.— М.: Пищевая пром-сть, 1969.— 612 с.

60. Химико-технологический контроль производства солода и пива/Под ред. П.М.Мальцева.— М.: Пищевая пром-сть, 1976.— 447 с.

61. Химический состав пищевых продуктов. Кн.1: Справочные таблицы содержания основных пищевых веществ и энергетической ценности пищевых продуктов/ Под ред. М.Н.Волгарева, Н.М.Скурихина.— М.: Агропромиздат, 1987. — 224 с.

62. Химический состав пищевых продуктов. Кн.2: Справочные таблицы содержания аминокислот, жирных кислот, витаминов, макро- и микроэлементов, органических кислот и углеводов/ Под ред. М.Н. Волгарева, Н.М. Скурихина. — М.: Агропромиздат, 1987 — 360 с.

63. Хроматография. Практическое применение метода/ Под ред. Э.Хертмана.—М.: Мир, 1986.— 450 с.

64. Ч и ж о в а К. Н., Ш к в а р к и н а Т. И., В о л к о в а Н. И., Ч и н ч у к А. М. Справочник для работников лабораторий хлебопекарных предприятий.— М.: Пищепромиздат, 1978.— 191 с.

65. Ш в а р ц е н б а х Г., Ф л а ш к а Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970.— 360 с.

66. Я н с о н Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии. — М.: Высш. шк., 1987. — 303 с.



Учебное издание

КОРЕНМАН Яков Израильевич  
ЛИСИЦКАЯ Раиса Павловна

**Практикум по аналитической химии.  
Анализ пищевых продуктов.**

Редактор П.Т.Суханов  
Художественный редактор Р.П.Лисицкая  
Электронная верстка Р.П.Лисицкая

ЛР № 010061 от 16 октября 1996 г.  
Подписано в печать 24.012001. Формат 60 x 84 1/16  
Бумага офсетная гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 25,5. Уч.-изд. л. 25,3. Тираж 2000 экз. Заказ 1531  
Воронежская государственная технологическая академия (ВГТА)  
Адрес академии: 394000 Воронеж, пр. Революции, 19  
Отпечатано в Воронежской областной типографии – издательство  
им. Е.А. Болховитинова  
394071 Воронеж, ул. 20 лет Октября, 73а