

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

БРАТСКИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫЙ КОЛЛЕДЖ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БРАТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Специальность 18.02.12
Технология аналитического контроля химических соединений
Специальность 35.02.04
Технология комплексной переработки древесины

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по выполнению самостоятельных работ

по дисциплине
«АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Братск 2022

Составила (разработала) Абдрахимова В.В., преподаватель кафедры химико-механических дисциплин

Методические указания для самостоятельной работы студентов составлены на основании с требованиями ФГОС СПО по специальностям 18.02.12 «Технология аналитического контроля химических соединений» и 35.02.04 «Технология комплексной переработки древесины» по дисциплине «Аналитическая химия»

Содержание

Введение	4
1 Основные правила безопасности при работе в химической лаборатории	5
2 Техника выполнения основных операций	8
3 Правила пожарной безопасности и средства ликвидации пожаров	9
4 Правила безопасной работы с химическими веществами	12
5 Первая медицинская помощь при несчастных случаях	14
6 Качественный химический анализ вещества (соли или смеси солей)	16
6.1. Упрощенный вариант анализа (анализ «сухой» соли)	16
6.2 Общий вариант полного анализа	18
Список использованных источников	26

Введение

Данное методическое указание разработано в соответствии с программой подготовки специалистов среднего звена для специальностям 18.02.12 «Технология аналитического контроля химических соединений» и 35.02.04 «Технология комплексной переработки древесины». В методическом указании представлен анализ сухой соли, также указаны основные правила безопасности при работе в химической лаборатории, правила безопасной работы с химическими веществами и первая медицинская помощь при несчастных случаях.

Выполнение данной работы рекомендуется проводить при строгом контроле преподавателя, а формирование отчета по проделанной работе полностью выполняется студентом с последующей защитой выполненной работы.

В результате освоения дисциплины обучающийся должен **уметь**:

- подбирать условия проведения качественного анализа в соответствии с чувствительностью и специфичностью аналитических реакций;
- подбирать условия, необходимые для изменения скорости аналитической реакции и равновесия обратимых реакций;
- рассчитывать концентрацию ионов в растворах слабых и сильных электролитов;
- проводить осаждение ионов;
- проводить дробное осаждение ионов;
- определять степень насыщения растворов;
- проводить расчет pH растворов сильных и слабых электролитов;
- проводить расчеты с целью приготовления буферных растворов;
- рассчитывать концентрацию комплексных ионов в растворе комплексной соли;
- проводить качественный анализ катионов;
- проводить качественный анализ анионов;
- выбрать оптимальный метод анализа;

В результате освоения дисциплины обучающийся должен **знать**:

- правила хранения, использования, утилизации химических реактивов;
- методов качественного анализа;
- условий проведения аналитических реакций;
- аналитической классификации ионов;
- закона действия масс;
- теории электролитической диссоциации;
- кислотно-основных свойств веществ;
- способов расчета pH растворов;
- Характеристик комплексных соединений;
- способов обнаружения катионов;
- способов обнаружения анионов;
- способов выражения концентрации;
- правил приготовления стандартных и стандартизованных растворов;

1 Основные правила безопасности при работе в химической лаборатории

При выполнении лабораторных работ по аналитической химии используются концентрированные кислоты, щелочи, щелочные металлы, токсичные органические вещества. При небрежном отношении к работе возможны несчастные случаи, попадание опасных веществ в глаза, на кожу, ожоги, возникновение пожаров. При работе в химической лаборатории необходимо строго соблюдать требования техники безопасности. Студенты несут ответственность за соблюдение правил поведения в химической лаборатории, техники безопасности при работе с химическими реактивами, посудой, оборудованием.

Все студенты обязаны выполнять общие правила поведения в химической лаборатории.

В химической лаборатории нельзя находиться в верхней одежде. Студенты должны работать в халатах, волосы должны быть убраны. Во время работы в лаборатории соблюдать чистоту, тишину и порядок, не отвлекать и не мешать выполнять работу другим студентам. Студенты могут находиться в лаборатории только с разрешения преподавателя или лаборанта. Не допускается присутствие в лабораториях посторонних лиц во время проведения работ.

Рабочее место должно содержаться в чистоте и порядке, его не следует загромождать бумагами, посудой и реактивами. Запрещается класть на рабочие столы одежду, вещи, сумки и любые посторонние предметы. Нельзя загромождать проходы между рабочими столами. В лаборатории запрещается принимать пищу и напитки, курить.

Категорически запрещается пробовать химические реактивы на вкус. Запах соединений определяют, осторожно направляя его пары легким движением руки. Нельзя подносить сосуд к носу и делать глубокий вдох.

Нельзя заглядывать в склянки и бутылки сверху, все наблюдения необходимо вести через боковую стенку сосуда. Необходимо следить, чтобы химические реактивы не попали на одежду, кожу. Во время работы нельзя подносить руки к лицу, глазам, волосам. Перед проведением каждой операции необходимо убедиться в исправности посуды и оборудования, правильном выборе химических реактивов. Лабораторные работы выполняются по два человека. Запрещается выполнять химический эксперимент одному.

Перед началом работы в химических лабораториях работающие должны изучить методику выполнения лабораторной работы, инструкции к приборам, последовательность выполнения операций. Прослушать текущий инструктаж преподавателя по проведению лабораторной работы.

Во время работы студенты должны соблюдать общие правила поведения и работы в химических лабораториях, выполнять требования техники безопасности при работе со щелочными металлами, кислотами и щелочами, нагревательными приборами, стеклянной посудой; меры противопожарной безопасности.

1. Использовать химические реактивы, указанные в лабораторной работе, обращая внимание на формулы веществ, их концентрации и последовательность использования. Запрещается пользоваться реактивами без этикеток или с сомнительными надписями на них.

2. Часть реактивов находится на рабочих столах студентов. Это неопасные вещества, не обладающие токсичным действием – растворы кислот, оснований, солей, твердые соли, простые вещества, индикаторы. Вещества, представляющие опасность находятся в вытяжном шкафу – концентрированные кислоты и щелочи, раствор брома в воде, щелочные металлы, горючие или токсичные вещества.

3. Реактивы, находящиеся в вытяжном шкафу нельзя переносить на рабочее место. Все работы с ними необходимо проводить только в вытяжном шкафу. Возле вытяжного шкафа не следует создавать толчею, мешать друг другу.

4. Реактивы сразу после использования закрывать теми же пробками, сразу ставить на место. Передавать реактивы можно только в закрытом состоянии. Запрещается ходить с реактивами по аудитории.

5. Перед помещением реактивов в пробирку необходимо убедиться в ее чистоте и целостности. Нельзя использовать загрязненную или треснутую посуду.

6. Необходимый объем растворов измеряется мерными пробирками, пипетками или другой мерной посудой. Лишнее количество реактивов нельзя выливать обратно в склянку. Нельзя

засасывать реактивы в пипетку ртом, нужно пользоваться резиновой грушей или дозатором.

7. При работе с кислотами следует наливать кислоту в воду. Запрещается наливать воду в кислоту, так как может произойти выброс кислоты вследствие сильного разогревания смеси.

8. При работе со щелочными металлами необходимо соблюдать особую осторожность, не допуская их соприкосновения с водой. Вынимать металлический натрий и калий следует только сухим пинцетом. Щелочные металлы нельзя брать руками. Керосин с поверхности кусочков металла удаляют фильтровальной бумагой. В реакции используют кусочки не больше горошины. Нельзя наклоняться над стаканом во время реакции.

9. Категорически запрещается выбрасывать остатки щелочных металлов в канализацию, урну.

10. В качестве нагревательных приборов используют электрические плитки с закрытой спиралью; водяные бани; спиртовки.

11. Перед зажиганием спиртовки следует убедиться, что она исправна, фитиль вытасчен на нужную высоту, а горловина и держатель фитиля сухие. Если спиртом смочен держатель фитиля и горловина спиртовки, при зажигании может произойти взрыв паров внутри.

12. Спиртовку можно зажигать только спичками, запрещается зажигать одну спиртовку от другой. Гасить спиртовку можно только одним способом – накрывать пламя фитиля колпачком. Нельзя задувать пламя, так как при этом может произойти небольшой взрыв смеси паров спирта с воздухом и горящий спирт выбросится в лицо.

13. Горящую спиртовку нельзя наклонять, перемещать, ходить с ней по аудитории во избежание разлива и загорания спирта.

14. Пробирки, используемые для нагревания должны быть чистыми, сухими и целыми. Пробирка не должна быть наполнена содержимым более чем на треть.

15. Пробирку закрепляют в держалке в верхней части пробирки. Пробирку с содержимым предварительно прогревают во избежание ее растрескивания. Отверстие пробирки при нагревании должно быть направлено в сторону от всех работающих.

По окончании работы необходимо:

1. Проверить и привести в порядок рабочее место, приборы и аппараты, вымыть руки.

2. Грязную посуду складывают на специальные противни. Не следует оставлять грязную посуду на рабочем столе.

3. Содержимое пробирок после лабораторной работы сливают в специально отведенные емкости. Нельзя выливать химические реактивы в канализацию.

При возникновении очага возгорания необходимо немедленно сообщить об этом преподавателю.

При загорании твердых горючих веществ (мебель, пол, стены и т. д.) в качестве средств пожаротушения применяют песок, накидки из толстой ткани, огнетушители пенные и порошковые, воду. При возгорании ЛВЖ и ГЖ (спирт, бензол, и др.) применяют песок, накидки, любые огнетушители. Для тушения щелочных и щелочноземельных металлов используют сухой песок или порошковые огнетушители. Применять воду, пенные и углекислотные огнетушители нельзя. Для тушения электроприборов, находящихся под напряжением, применяют накидки, песок, порошковые и углекислотные огнетушители. Нельзя тушить водой и пенными огнетушителями.

При ожогах химическими веществами, особенно кислотами и щелочами, пораженный участок кожи быстро промывают большим количеством воды, затем на обожженное место накладывают примочку: при ожогах кислотой – из 2%-ного раствора питьевой соды, при ожогах щелочью – из слабого 1–2%-ного раствора уксусной кислоты.

При попадании брызг кислоты в глаза, их немедленно нужно промыть большим количеством воды и затем 3%-ным раствором питьевой соды. После этого пострадавшего необходимо немедленно доставить в медпункт.

При порезах рук стеклом необходимо удалить из раны мелкие осколки, затем промыть раны 2%-ным раствором перманганата калия или спиртом и, смазав йодной настойкой, забинтовать.

При воспламенении одежды необходимо загасить огонь на горящем (не бегать!), набросив на него одеяло, халат, пальто и т. д. Погасив огонь, приступить к оказанию первой помощи.

Ядовитые вещества могут попасть в организм через пищеварительный тракт, дыхательные пути, иногда через кожу и слизистые оболочки. При всех случаях отравления необходимо доставить пострадавшего в медпункт или вызвать скорую помощь.

2 Техника выполнения основных операций

Нагревание проводят на водяной бане, помещая в нее пробирки с раствором или с раствором, содержащим осадок.

Упаривание растворов проводят для их концентрирования; упаривание проводят в тиглях или фарфоровых чашках, нагревая их на асбестовой сетке. Сухой остаток переносят в пробирку после охлаждения.

Осаждение проводят в центрифужных микропробирках, добавляя осадитель по каплям при постоянном перемешивании содержимого пробирки. Исходный объем раствора не должен превышать 2 мл.

Проверяют полноту осаждения, для чего к центрифугату (прозрачному раствору над осадком) добавляют 1-2 капли осадителя. Если раствор остается прозрачным, то осаждение полное. В противном случае операцию осаждения повторяют. Прозрачный раствор над осадком сливают в чистую пробирку или отсасывают пипеткой.

Промывание осадка. Кристаллические осадки промывают дистиллированной водой, аморфные - раствором сильного электролита (например, NH_4NO_3). Осадок заливают промывной жидкостью (1-2 мл), перемешивают стеклянной палочкой и центрифугируют.

Растворение осадка проводят, добавляя к нему по каплям кислоту, щелочь, раствор аммиака и т.д.

Экстрагирование проводят в полумикропробирках, добавляя к содержимому пробирки 5-20 капель органического растворителя; смесь тщательно перемешивают. После отстаивания слои разделяют. Нагревание проводят на водяной бане, помещая в нее пробирки с раствором или с раствором, содержащим осадок.

Выполнение реакций. Все реакции выполняют в химически чистой посуде.

Пробирочные реакции выполняют в полумикропробирках (далее называют «пробирки»). В пробирку помещают 3-5 капель анализируемого раствора, создают условия, рекомендованные в данной методике, осторожно, не касаясь стенок пробирки, добавляют 2-3 капли реагента, перемешивают стеклянной палочкой и через 1-2 мин наблюдают аналитический эффект.

Микрориспаллоскопические реакции проводят на чистых, обезжиренных предметных стеклах (обезжиривание проводят смесью спирта и эфира). На предметное стекло стеклянной палочкой помещают каплю исследуемого раствора; рядом помещают каплю реагента. Затем стеклянной палочкой соединяют оба реагента. Если необходимо, раствор слегка упаривают. Если реактив твердый, то крупинку соли помещают на край исследуемого раствора. Через 1-2 мин рассматривают образовавшиеся кристаллы под микроскопом.

Капельные реакции проводят на фильтровальной бумаге. Анализируемое вещество капилляром наносится на бумагу. Затем в центр пятна другим капилляром наносят реактив. Диаметр пятна не должен превышать 0,5 см. Каждую последующую каплю реактива добавляют только после впитывания предыдущей.

Осадочно-хроматографические реакции выполняют аналогично капельным реакциям на фильтровальной бумаге, только с обязательной операцией «проявления» хроматограммы чистым растворителем (дистиллированной водой).

Холостой опыт выполняют, используя все те же реагенты в тех же условиях, что и в основном опыте, но в отсутствие определяемого иона.

Контрольный опыт выполняют, используя те же реагенты в тех же условиях, которые применяются для определяемого иона.

Холостой и контрольный опыт проводят только в сомнительных случаях, параллельно основному опыту, и сравнивают полученные результаты.

3 Правила пожарной безопасности и средства ликвидации пожаров

Все помещения лаборатории должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

В каждом рабочем помещении должны быть в наличии огнетушители и песок, а в помещениях с огнеопасными и легковоспламеняющимися веществами – дополнительные средства пожаротушения. Здание лаборатории должно быть оснащено пожарными кранами с пожарными рукавами.

В помещении лаборатории на видном месте должен быть вывешен план эвакуации в случае возникновения пожара.

Все работники лаборатории должны быть обучены правилам обращения с огне- и взрывоопасными веществами, газовыми приборами, а также должны уметь обращаться с противогазом, огнетушителем и другими средствами пожаротушения, имеющимися в лаборатории.

Все нагревательные приборы должны быть установлены на термоизолирующих подставках. Запрещается эксплуатация неисправных лабораторных и нагревательных приборов. К основным правилам ликвидации пожаров в химической лаборатории относятся:

1. Необходимо немедленно сообщить по телефону «01» пожарному посту (команде) о загорании или включить пожарную сигнализацию.
2. Следует перекрыть магистральные вентили, краны газовой сети, вентиляции, обесточить электропроводку.
3. Убрать из лаборатории в безопасное место все огнеопасные и взрывоопасные вещества.
4. Воспользоваться средствами ликвидации пожаров в лаборатории: вода, огнетушители, асбестовое одеяло, ящик с сухим песком.

Специфика тушения пожаров водой. Для ликвидации небольших очагов пламени берут воду из водопроводного крана. При тушении воду направляют на поверхность горящих веществ, вследствие чего их температура резко понижается до границы, при которой они не воспламеняются. Образующийся при этом водяной пар препятствует доступу кислорода к зоне горения.

Однако в условиях лаборатории область применения воды как средства тушения пожара весьма ограничена. Воду нельзя использовать для тушения горящего электрооборудования, находящегося под напряжением, горящих веществ, вступающих с водой в реакцию с выделением тепла или образованием опасных соединений (например, щелочные металлы, магний и его сплавы, алюминий в порошке или стружке, карбид кальция и т.п.).

Вода неэффективна при тушении горящих углеводородов и других не смешивающихся с водой жидкостей, если их плотность меньше единицы. В некоторых случаях вода приводит не к прекращению, а к усилению горения, потому что горючие жидкости всплывают и продолжают гореть на поверхности воды, причем площадь горения при этом значительно увеличивается.

Особенно опасно попадание воды в горящие масляные бани или другие емкости с горящими высококипящими жидкостями или плавящимися при нагревании твердыми веществами. Это может привести к бурному вспениванию, разбрызгиванию и выбросу горячей жидкости, и следовательно к резкому усилению интенсивности горения и распространению очага возгорания.

Если площадь горения невелика, ее засыпают песком или плотно накрывают асбестовым одеялом. Асбестовое одеяло используют и при загорании одежды.

Огнетушители. Огнетушители являются самым эффективным средством первичного пожаротушения. Огнетушитель – переносное или передвижное устройство, используемое для тушения очагов пожара. Огнетушители классифицируются:

- в зависимости от класса пожара;
- по виду применяемого огнетушащего вещества (ОТВ);
- по назначению; - по объему корпуса,
- по способу подачи огнетушащего состава;
- по виду пусковых устройств;
- по возможности повторного использования и ремонтпригодности.

В зависимости от класса пожара огнетушители предназначаются для тушения: твердых

горючих веществ (класс пожара А), жидких горючих веществ (класс пожара В), газообразных горючих веществ (класс пожара С), металлов и металлосодержащих веществ (класс пожара D), электроустановок, находящихся под напряжением (класс пожара Е).

По виду применяемого огнетушащего вещества (ОТВ) огнетушители делят на следующие виды:

- водные (ОВ) – охлаждают зону горения, а также разбавляют горючую среду водяными парами;

- пенные – хорошо изолируют зону горения от поступления кислорода и охлаждают ее.

Подразделяются на воздушно-пенные (ОВП) и химические пенные (ОХП);

- порошковые (ОП) – изолируют очаг горения от окружающего воздуха, тормозят химические процессы горения, предупреждают взрывы;

- газовые – «разбавляют» горючую среду, снижая концентрацию и поступление кислорода, тормозят химические процессы горения, снижают температуру в очаге пожара. Подразделяются на углекислотные (ОУ) и хладоновые (ОХ);

- аэрозольные генераторы – подобны порошковым и газовым огнетушителям, но не выбрасывают заранее запасенное ОТВ, а образуют огнетушащий аэрозоль при использовании.

Широкую область применения имеют огнетушители химические пенные (ОХП), порошковые (ОП) и углекислотные (ОУ). Химические пенные огнетушители используются для тушения возгораний твердых и жидких веществ и материалов, за исключением тушения электроустановок, находящихся под напряжением, так как химические пены проводят электрический ток.

Порошковые огнетушители в зависимости от типа применяемого порошка предназначены для тушения пожаров всех классов (А, В, С, Д, Е). Преимущества этих огнетушителей по сравнению с другими типами: высокая огнетушащая способность, универсальность применения (возможность тушения пожаров различных классов), возможность тушения электрооборудования, находящегося под напряжением до 1000 В, широкий температурный диапазон применения (от минус 50 до плюс 50 °С), удобство применения, простота использования. Однако порошковыми составами можно ликвидировать горение сравнительно небольших по площади очагов пожара, и рекомендуются они к применению на начальных стадиях пожаров.

На огнетушителях делают буквенно-цифровую маркировку. Например, надпись ОВП-10(г)-2А, 55В 1 У2 ГОСТ Р 51057-97 на огнетушителе следует расшифровывать следующим образом: ОВП – огнетушитель воздушно-пенный; 10 – вместимость корпуса в литрах; г – вытеснение огнетушащего вещества осуществляется газогенерирующим элементом; 2А и 55В – предназначен для тушения 6 загорания твердых горючих материалов (2-й ранг очага) и жидких горючих веществ (ранг очага 55); 1 – модель 01; У2 – климатическое исполнение (У – для умеренного климата, категории 2); ГОСТ Р 51057-97 – государственный стандарт.

В химической лаборатории преимущественно используют углекислотные огнетушители (марки ОУ-2, ОУ-5, ОУ-8), которые заполняются сжиженным оксидом углерода (IV) под давлением 6 МПа (рисунок 1.1). При открывании запорно-пускового устройства сжиженный диоксид углерода выбрасывается из баллона через раструб. На выходе за счет частичного испарения струя сильно охлаждается и поступает в зону горения в виде снегообразной массы. Эффект огнетушения обусловлен прекращением доступа кислорода в зону горения и охлаждением горящего вещества ниже температуры воспламенения.

Однако углекислотные огнетушители малоэффективны при тушении тлеющих материалов, их нельзя использовать при тушении горячей одежды на человеке (снегообразная масса диоксида углерода при попадании на кожу вызывает обморожение), а также при горении щелочных металлов, потому что они реагируют с оксидом углерода. Для подавления горения щелочных металлов используют порошковые огнетушители.



Рисунок 1.1 – Конструкция переносного газового углекислотного огнетушителя:
1 - корпус; 2 - сифонная трубка; 3 - заряд ОТВ (диоксид углерода); 4 - раструб;
5 - запорнопусковое устройство; 6 - предохранительная чека; 7 - ручка для переноски

Тушение горячей одежды. При воспламенении одежды очень важно действовать быстро, не поддаваться панике. Нельзя совершать резких движений и бегать в горячей одежде – это усиливает горение.

При воспламенении небольшого участка иногда удается сорвать горящую одежду и затем потушить ее на полу. Сбивание пламени руками может привести к дополнительным ожогам. Если огонь охватил большую часть одежды, необходимо повалить пострадавшего на пол, чтобы пламя не распространялось к голове, и немедленно применить огнетушащие средства.

Вода наиболее эффективна при тушении загоревшейся одежды, при ее использовании уменьшается тяжесть ожогов. Другие средства огнетушения применяют только в тех случаях, когда вода по каким-либо причинам недоступна в данный момент. Допустимо использование воздушно-пенного и даже химического пенного огнетушителя. В последнем случае пену нельзя направлять на голову, а пострадавший должен закрыть глаза.

Накрывание пострадавшего асбестовым одеялом, ватником и т. п. позволяет быстро потушить пламя, но приводит к прижиманию горячей или тлеющей одежды к коже и увеличивает тяжесть ожогов, особенно при горении синтетической одежды.

После ликвидации пламени необходимо быстро удалить тлеющие остатки одежды, кроме тех, которые прилипли к обожженным участкам кожи, и немедленно приступить к оказанию первой помощи при термических ожогах.

4 Правила безопасной работы с химическими веществами

Работа с твердыми веществами. Все сухие реактивы необходимо брать фарфоровыми ложками, шпателями. **Строго запрещается** брать реактивы незащищенными руками.

При взвешивании твердых веществ всегда надо пользоваться какойлибо тарой. Недопустимо насыпать вещества непосредственно на чашку весов.

Работы с ядовитыми и вредными твердыми веществами следует проводить только в вытяжном шкафу и со всеми мерами предосторожности.

Вытяжной шкаф следует включить за 30 мин до начала работы в лаборатории и выключать через 30 мин после окончания работы. При работах в вытяжном шкафу створки шкафа следует поднимать на высоту не более 20 -30 см так, чтобы в шкафу находились только руки, а наблюдение за ходом процесса вести через переднее стекло шкафа. Приподнятые створки должны прочно укрепляться приспособлениями, исключающими неожиданное падение этих створок. Выключатели вентиляции вытяжных шкафов должны располагаться рядом с ними, а розетки для включения приборов, располагающихся в шкафах, следует выносить на их наружные панели.

Необходимо проявлять осторожность при смешивании твердых веществ (особенно органических), т.к. образующаяся пыль может быть взрывчатой. Запрещается смешивать сухие реактивы вблизи включенных электронагревательных приборов.

Работу с порошкообразными веществами для предотвращения их распыления нужно проводить в таких местах, где нет сквозняков или сильного движения воздуха.

Строго запрещается просыпавшийся на стол реактив всыпать обратно в ту же банку, где он хранится.

Работы с щелочными металлами следует проводить в вытяжном шкафу на чистом и сухом месте, применяя минимальные их количества и пользуясь защитными очками и резиновыми перчатками. Во избежание воспламенения щелочных металлов, нельзя допускать попадания на них воды.

С пожароопасными реактивами следует работать вдали от огня и работающих нагревательных приборов.

Работа с концентрированными кислотами и щелочами. Банки и бутылки с летучими веществами должны открываться только в момент непосредственного пользования ими.

Открывать сосуды с концентрированными кислотами, щелочами и 15 летучими веществами и готовить растворы из них разрешается только в вытяжных шкафах с включенной принудительной вентиляцией.

Щелочи следует брать только с помощью шпателей или пинцета. Твердые щелочи необходимо растворять путем медленного и постепенного прибавления их к воде при непрерывном перемешивании.

Нельзя растворять сухие щелочи при нагревании, так как их растворение идет с выделением большого количества тепла, а при нагревании раствор может разбрызгаться из сосуда.

Важно: при приготовлении растворов из кислот во избежание разбрызгивания **кислоту следует прибавлять в воду**, а не наоборот. Для переливания из бутылей кислот, растворов щелочей и ядовитых жидкостей всегда следует пользоваться специальными сифонами.

При работе с растворами кислот и щелочей или другими агрессивными жидкостями **строго запрещается** набирать эти жидкости ртом; для этого необходимо использовать пипетки и резиновые груши.

По окончании работы остатки растворов кислот и щелочей следует сливать в специальные емкости (не в раковину!).

Если в ходе работы в лаборатории разлили кислоту, следует:

- немедленно сообщить преподавателю;
- надеть резиновые перчатки;
- как можно быстрее засыпать место пролива сухим песком;
- собрать песок лопаточкой или совком;
- засыпать место пролива карбонатом натрия (содой) на несколько минут для нейтрализации остатков кислоты;
- убрать соду лопаточкой или совком;

- место пролива промыть большим количеством воды.

Если в ходе работы в лаборатории разлили раствор щелочи, следует:

- немедленно сообщить преподавателю;

- надеть резиновые перчатки;

- как можно быстрее засыпать место пролива сухим песком или опилками;

- собрать песок или опилки лопаточкой или совком;

- место пролива раствора щелочи залить обильным количеством разбавленной уксусной или хлористоводородной кислоты;

- промыть большим количеством воды.

Растворы, предназначенные для нейтрализации кислот и щелочей, должны находиться всегда вблизи рабочих мест.

Работа с ядовитыми и вредными веществами. При работе в химической лаборатории нужно исходить из того, что все химические реактивы в той или иной степени ядовиты, и необходимо предотвратить возможность их проникновения в организм через пищеварительные органы, органы дыхания или кожу.

Все опыты с ядовитыми и вредными веществами должны выполняться только в вытяжном шкафу с включенной вентиляцией.

С едкими веществами следует работать в очках (маске) и защитных перчатках. Нельзя допускать попадания химических реактивов на кожу и одежду. Запрещается пробовать что-либо на вкус, а также пользоваться для питья химической посудой.

Запрещается сливать остатки опасных веществ в канализационную сеть, их следует собирать в специальную емкость, либо сдать лаборанту.

Все пролитые и просыпанные вещества на столах или на полу следует немедленно убрать и утилизировать.

Работа с пожароопасными и взрывоопасными веществами. Строго запрещается проводить работы с легковоспламеняющимися веществами вблизи огня и нагревательных приборов.

При работе с огнеопасными и взрывоопасными веществами не разрешается носить одежду из синтетических материалов.

При работе с органическими растворителями нельзя допускать их попадания на одежду или халат.

Нужно быть предельно осторожными при высушивании огнеопасных и взрывоопасных веществ, таких как металлический натрий или литий. Лучше ограничиться высушиванием между листами фильтровальной бумаги на воздухе.

Перед использованием сушильного шкафа для высушивания огнеопасных и взрывоопасных веществ необходимо убедиться в его исправности и правильности показаний термометра. Температуру следует устанавливать с учетом свойств высушиваемого вещества. Другие вещества в это время не должны находиться в сушильном шкафу.

Запрещается выливать ЛВЖ и горючие вещества в канализацию, следует собирать их в герметически закрывающуюся тару.

Если в ходе работы в лаборатории разлили легковоспламеняющуюся жидкость, следует:

- немедленно погасить в лаборатории все горелки и выключить электрические нагреватели;

- закрыть двери, открыть все окна и форточки;

- надеть средства индивидуальной защиты (защитные очки, перчатки, респираторы);

- собрать пролитую жидкость тряпкой, выжать ее над широким сосудом и перелить жидкость в герметически закрывающуюся тару;

- промыть место пролива водой;

- закончить проветривание после исчезновения запаха пролитой жидкости.

5 Первая медицинская помощь при несчастных случаях

Химический ожог кожи. В случае попадания на кожу кислот или щелочей необходимо с помощью ватного диска щипковыми движениями снять вещество, попавшее на кожу, для предотвращения его распространения по коже и внутрь тканей. Затем также с помощью ватного диска следует обработать пораженное место при ожогах щелочами – 2 % раствором уксусной или лимонной кислоты, при ожогах кислотами – 2-3 % раствором гидрокарбоната натрия. Если на месте ожога появляется краснота, необходимо обратиться к врачу. При обширных ожогах пострадавшего немедленно направляют к врачу.

Ожог глаз. При ожогах глаза нужно многократно промыть его, для этого необходимо налить в стакан воду комнатной температуры. Нельзя применять никаких нейтрализующих жидкостей. После тщательного промывания пораженного глаза необходимо немедленно обратиться к врачу.

Ожог рта, желудка. При химических ожогах рта и желудка следует выпить большое количество воды. При попадании кислоты нужно выпить взвесь мела, а при попадании щелочей – разбавленный раствор пищевого уксуса (не эссенции) или лимонной кислоты.

Термический ожог. По степени тяжести термические ожоги принято условно подразделять на четыре группы: I степень – эритема (покраснение) кожи; II степень – образование пузырей; III степень – омертвление поверхностных участков кожи; IV степень – омертвление глубже лежащих тканей.

В случае небольших ожогов 1-2 степени необходимо осторожно обнажить обожженный участок и охладить его водой, чтобы облегчить боль и не дать жару ожога распространиться в стороны и вглубь тканей, затем закрыть его сухой асептической повязкой.

С обожженного участка нельзя снимать прилипшие остатки обгоревшей одежды и вообще как-либо очищать его. При необходимости можно срезать не прилипшую одежду только вокруг обожженного участка. Нельзя обрабатывать место ожога мазями, лосьонами и маслами, а также вскрывать пузыри.

При термических ожогах III и IV степени следует вызвать врача и немедленно доставить пострадавшего в ближайшее лечебное учреждение.

Поражение электрическим током. При поражении электрическим током другого человека необходимо немедленно обесточить линию, соблюдая меры предосторожности, чтобы самому не попасть под ток. При невозможности обесточить линию:

- если пострадавший поражен током через упавший на него провод, то следует встать на сухую доску и сухой палкой снять с него провод;

- если пострадавший взялся за токоведущие части и не может оторваться самостоятельно, то необходимо его оторвать, надев резиновые перчатки или накиннув на него сухую одежду, резину и т.п.

Кровотечения от порезов. Кровотечения бывают трех видов: капиллярное, венозное, артериальное.

При капиллярном и венозном кровотечении края раны следует обработать антисептиком (3%-ной перекисью водорода или 5%-ным раствором йода) и закрыть стерильным пластырем или бинтом. Нельзя промывать рану водой и накладывать вату. При артериальном кровотечении (кровь вытекает пульсирующей струей) необходимо наложить жгут на конечность (выше раны, по направлению к сердцу) с запиской о времени наложения жгута (максимальный срок, в течение которого жгут можно не снимать, в теплое время года 1,5-2 часа, в 23 холодное – 1 час). После оказания первой медицинской помощи следует вызвать врача или доставить пострадавшего в больницу.

6 Качественный химический анализ вещества (соли или смеси солей)

В общем случае анализируемый твердофазный объект может содержать любой из катионов всех шести аналитических групп и анионов по классификации, основанной на образовании малорастворимых солей.

Проведение анализа такого объекта - длительная и трудоемкая процедура, которая может быть осуществлена в течение нескольких занятий. В учебных целях эту процедуру целесообразно упростить, взяв для анализа соль или смесь солей, содержащих лишь ограниченное число катионов и анионов. В связи с этим далее охарактеризованы два варианта лабораторной работы:

- упрощенный вариант анализа, рассчитанный на одно занятие;
- общий вариант полного анализа.

6.1. Упрощенный вариант анализа (анализ «сухой» соли)

Контрольную задачу получают в виде измельченной сухой соли или смеси солей.

В учебные контрольные задачи не включаются соли, содержащие следующие ионы: Li^+ , Ag^+ , Hg_2^+ , Hg^{2+} , $As(III)$, $As(V)$, $Sb(III)$, $Sb(V)$, $Sn(II)$, $Sn(IV)$, S^{2-} , CN^- . Следовательно, отсутствуют малорастворимые соли: $AgCl$, $AgBr$, AgI , Ag_2S и др. малорастворимые сульфиды, Hg_2Cl_2 .

Необходимо учитывать, что при смешении возможны химические реакции между компонентами смеси, приводящие к образованию новых (в том числе окрашенных) соединений.

Полученное для анализа вещество делят на три части: одну часть используют для обнаружения катионов, вторую — для обнаружения анионов, а третью — для проведения предварительных испытаний и проверки результатов анализа.

Методика выполнения работы

Предварительные наблюдения и испытания

Имеют целью на основании визуальных наблюдений и выполнения некоторых дробных реакций обнаружения катионов и анионов сделать предварительные выводы о качественном составе анализируемого образца.

а. Органолептический анализ

Определяют цвет, запах анализируемого вещества, его однородность при рассматривании под лупой или под микроскопом и делают соответствующие выводы.

Так, характерная окраска исследуемого образца может быть обусловлена как наличием окрашенных солей катионов хрома, железа, кобальта, никеля, меди, так и продуктов их взаимодействия (например, роданида желоза). Белая же окраска образца свидетельствует об отсутствии этих катионов. Обводненность смеси может быть следствием ее гигроскопичности или растворения одной соли в кристаллизационной воде другой соли.

ВНИМАНИЕ!!!

Запрещается пробовать анализируемые вещества на вкус!!!

б. Окрашивание пламени газовой горелки позволяет обнаружить некоторые катионы.

Несколько крупинок анализируемого вещества, смоченного каплей концентрированной HCl , вносят при помощи нихромовой проволоки (или прокаленного графитового стержня) в бесцветное пламя газовой горелки и наблюдают окрашивание пламени. При наличии летучих солей натрия, калия, кальция, стронция, бария, висмута, свинца, мышьяка, сурьмы пламя горелки окрашивается в характерные цвета.

в. Действие разбавленной серной кислоты

К небольшому (~ 0,01 г) количеству исследуемого вещества прибавляют несколько капель разбавленной серной кислоты. При наличии карбонат-иона происходит энергичное вспенивание за

счет выделения CO_2 , сопровождающееся шипением. При наличии хлорид-, сульфит-, тиосульфат- или ацетат-ионов выделяются бесцветные газы, имеющие характерный запах. При наличии нитрат-иона выделяется красно-бурый газ с резким запахом.

г. Действие концентрированной серной кислоты

ВНИМАНИЕ!!!

Работать с серной кислотой с большой осторожностью!!!

К $\sim 0,01$ г вещества добавляют несколько капель кислоты. При этом разрушаются не только перечисленные выше анионы, но также нитрат-, хлорид-, бромид-, иодид-анионы, о выделении которых можно судить по характерному цвету и запаху.

На основании предварительных испытаний делают предположения о составе анализируемой смеси, которые дополняют и уточняют в ходе последующего анализа.

Перевод вещества в растворенное состояние

Для подбора растворителя берут $\sim 0,01$ г вещества и 0,5-1,0 мл растворителя. Подбор растворителя начинают с проверки растворимости исследуемого вещества в дистиллированной воде. Если исследуемое вещество не растворимо в воде, пробуют растворимость его в разбавленных, а затем в концентрированных кислотах — уксусной, азотной, хлороводородной. Далее проверяют растворимость вещества в растворах едких щелочей, карбонатов и аммиака.

К следующему растворителю переходят, если вещество не растворяется в предыдущем. Вначале пробуют растворить исследуемое вещество при комнатной температуре, затем при нагревании.

По ходу подбора растворителя делают соответствующие выводы о возможном составе образца. Так, полная растворимость в воде свидетельствует об отсутствии карбонатов, сульфатов, фосфатов катионов второй — шестой аналитических групп. Растворимость в едких щелочах свидетельствует о наличии катиона четвертой группы либо свинца; растворимость в растворе аммиака — катиона шестой группы либо цинка.

а. Растворение в воде

Анализируемое вещество может растворяться в воде полностью или частично. При полной растворимости можно воздержаться от испытаний другими растворителями. Пробу на частичную растворимость проводят следующим образом. Небольшое количество (2-3 мг) вещества встряхивают в пробирке с 1-2 мл воды и центрифугируют. Две-три капли центрифугата выпаривают досуха на предметном стекле. Наличие налета на стекле указывает на частичную растворимость вещества в воде. При частичной растворимости вещества в воде водный раствор необходимо отделить от осадка, а для осадка подобрать подходящий растворитель.

б. Растворение в разбавленных кислотах (уксусной, азотной, хлороводородной)

Испытание на растворимость в кислотах проводят, если соль полностью не растворяется в воде. Для этого используют 2-3 мг сухой соли. Следует учитывать, что сульфаты катионов третьей группы и свинца не растворяются в указанных выше кислотах. Для их перевода в раствор прибегают к обработке насыщенным раствором карбоната натрия или калия.

в. Обработка насыщенным раствором карбоната натрия (сода) или карбоната калия (поташа)

Сульфаты катионов третьей аналитической группы и свинца переводят в раствор путем многократной обработки насыщенным раствором карбоната натрия при нагревании и последующем растворении осадка в 2 моль/л уксусной кислоте. Вместо соды в этом процессе можно применить карбонат калия (поташ).

После перевода образца в раствор приступают к обнаружению катиона (если анализируемая соль двойная — присутствуют два катиона).

Обнаружение катиона

Растворяют 0,2- 0,3 г вещества в 10 мл выбранного растворителя. Если вещество растворено в дистиллированной воде, проверяют pH раствора, обращают внимание на окраску раствора и делают соответствующие выводы о природе соли.

а. Предварительные испытания

Определяют:

- дробным методом — присутствие отдельных катионов (NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}), используя специфические и характерные реакции;
- присутствие отдельных групп катионов, действуя групповыми реагентами по ходу анализа.

б. Обнаружение катиона по систематическому ходу анализа

По систематическому ходу анализа определяют катионы, учитывая обнаруженные в предварительных испытаниях группы катионов, и дробным методом (см. выше) те катионы, присутствие которых доказано действием групповых реагентов. К ним также относятся катионы первой аналитической группы K^+ и Na^+ . Во избежание ошибок в ходе анализа необходимо добиваться полного разделения групп и отделения отдельных катионов.

Все операции по анализу «сухой» соли и вывод о присутствии в ее составе катионов должны быть зафиксированы в лабораторном журнале в форме протокола.

Обнаружение аниона

В зависимости от присутствующего катиона выбирают соответствующую схему анализа.

а. Присутствует только катион первой группы

В этом случае 0,2-0,3 г анализируемой смеси растворяют в 10 мл дистиллированной воды. В полученном растворе определяют анион, используя ранее изученную схему анализа смеси анионов.

б. Присутствует катион второй — шестой групп

В этом случае катион отделяют от аниона способом «содовой вытяжки» или методом ионообменной хроматографии. Предварительно испытывают анализируемую соль на содержание карбонат-иона.

Отделение катиона способом «содовой вытяжки» проводят следующим образом.

К 0,2-0,3 г сухой соли в тигле прибавляют ~ 1 г карбоната натрия, приливают 5 мл дистиллированной воды, перемешивают стеклянной палочкой, нагревают до кипения и кипятят в течение 5 мин, прибавляя воду по мере ее испарения. После этого содержимое тигля переносят в центрифужную пробирку и отделяют раствор («содовую вытяжку») от осадка. В осадке остаются катионы «тяжелых» металлов, а в раствор переходят анионы.

Большую часть «содовой вытяжки» нейтрализуют 2 моль/л уксусной кислотой для удаления избытка карбоната натрия. Нейтрализацию раствора проводят осторожно, хорошо перемешивая жидкость после прибавления каждой капли кислоты, тщательно избегая избытка ее, так как некоторые анионы (например, нитрит-ионы) могут быть потеряны.

Нейтрализованную уксусной кислотой «содовую вытяжку» используют для обнаружения анионов.

Оставшуюся часть «содовой вытяжки» осторожно нейтрализуют.

Отделение катионов методом ионообменной хроматографии

В анализируемом растворе устанавливают pH ~ 1,5-2 при помощи 2 моль/л HCl или 2 моль/л $NaOH$ (по универсальному бумажному индикатору). Далее слабокислый раствор пропускают через колонку, заполненную катионитом КУ-2 или СДВ-3 в H^+ -форме, со скоростью 1-2 капли в секунду (подготовка катионита и хроматографической колонки выполняется заранее).

При пропускании исследуемого раствора на ионообменник удерживаются катионы металлов, тогда как анионы проходят в элюат в виде кислот.

В процессе работы необходимо следить за тем, чтобы над зернами катионита постоянно находилась жидкость слоем не менее 2 см.

Колонку промывают дистиллированной водой до полного вымывания продуктов обмена (кислот). Промывание заканчивают, когда проба на индикатор метиловый оранжевый покажет желтую окраску. Элюат и промывные воды собирают в стакан, упаривают и открывают анионы известными способами. В лабораторном журнале делают вывод об обнаруженных анионах.

Катионит регенерируют, пропуская вначале через колонку 15—20 мл 6 моль/л раствора HCl со скоростью 1—2 капли в секунду, а затем дистиллированную воду до появления желтой окраски элюата с индикатором метиловым оранжевым.

Оформление протокола завершают общим выводом об обнаруженных в составе анализируемого образца катионах и анионах. В заключительной части протокола следует привести список используемой литературы.

Контрольные вопросы

1. Как проводят подбор растворителя для образца контрольной задачи «Анализ сухой соли»?
2. Какой предположительный вывод о составе образца сухой соли можно сделать, если он бесцветен?
3. Какой реактив можно использовать для осаждения всех катионов тяжелых металлов?
4. Какое значение в ходе систематического анализа катионов имеет проверка полноты осаждения или удаления из осадка отдельных катионов или групп катионов?
5. Какое заключение о составе сухой соли можно сделать, если образец полностью растворяется в воде?
6. Каков возможный состав образца сухой соли, если он не растворяется в концентрированных кислотах?
7. Какие катионы могут входить в состав анализируемого образца, если при разбавлении и последующем нагревании его солянокислого раствора выделяется белый хлопьевидный осадок?
8. Почему при анализе неизвестного вещества обнаружение катионов проводят перед обнаружением анионов?
9. Что можно сказать о составе осадка, если часть его растворяется в горячей воде, а другая — в насыщенном растворе ацетата натрия?
10. Что можно сказать о составе осадка, содержащем катионы четвертой шестой аналитических групп, если он не растворяется при кипячении в 6 моль/л HNO_3 , но растворяется в 6 моль/л HCl ?
11. Какие анионы входят в состав анализируемой смеси солей, если при обработке сухого образца 2 моль/л серной кислотой бурно выделяется бесцветный газ, не имеющий запаха?

6.2 Общий вариант полного анализа

Проводится при углубленном изучении темы.

Предварительные наблюдения и испытания

Окрашивание пламени газовой горелки Платиновую или нихромовую проволоку с петлей (или с крючком) на конце предварительно очищают, погружая ее в разбавленную HCl, затем прокаливая в пламени газовой горелки и охлаждая до комнатной температуры. На кончик подготовленной таким путем платиновой или нихромовой проволоки, смоченной разбавленной HCl (иногда для тех же целей используют графитовый стержень), помещают несколько крупинок анализируемого вещества и вносят в пламя газовой горелки. Смачивание проволоки хлороводородной кислотой проводят для того, чтобы получить в пламени летучие хлориды катионов, присутствующих в пробе (если она содержит нелетучий или труднолетучий компонент).

По окрашиванию пламени судят о присутствии того или иного катиона в анализируемом образце. Желтое окрашивание пламени указывает на присутствие катионов натрия, фиолетовое - калия, кирпично-красное - кальция, карминовокрасное лития, стронция, зелено-желтое бария, зеленое бора, меди или висмута, бледно синее - свинца, олова, мышьяка, сурьмы.

Если испытуемый образец содержит достаточно большое количество натрия, то интенсивная желтая окраска, которую дает в пламени натрий, может маскировать менее интенсивную окраску пламени другими катионами. В этом случае рекомендуется рассматривать пламя через синее стекло или синюю индиговую призму, не пропускающие желтые лучи.

Испытание на продукты термического разложения

По характеру продуктов термолиза (прокаливания) пробы твердого анализируемого вещества иногда можно судить о наличии в анализируемом веществе некоторых катионов и анионов.

Для проведения этого теста небольшую порцию анализируемого вещества помещают на дно тугоплавкой пробирки (длиной ~ 7 см) или запаянной с одного конца трубки из тугоплавкого стекла (каильной трубки) и нагревают пробу, закрепив пробирку в горизонтальном положении, в пламени газовой горелки (под тягой!). При термическом разложении пробы выделяются газообразные продукты термолиза, часть которых конденсируется на холодном конце пробирки (трубки).

Выделение фиолетовых паров йода и их конденсация в виде темных кристалликов указывает на возможность присутствия йодид ионов или других йод-содержащих анионов.

Кроме фиолетовых паров йода могут выделяться бурые пары брома (возможно присутствие бромид ионов и других бром-содержащих анионов), желто-бурые пары оксидов азота (возможно присутствие нитратов и нитритов), а также газообразные CO (возможно присутствие оксалатов), CO₂ (возможно присутствие карбонатов, оксалатов), Cl₂ (возможно присутствие хлорид ионов и других хлор-содержащих анионов), SO₂ (возможно присутствие сульфитов, тиосульфатов), SO₃ (возможно присутствие сульфатов), NH₃ (возможно присутствие солей аммония), O₂ (возможно присутствие пероксидов, нитратов, хроматов, дихроматов и т.п.).

Появление капелек воды на стенках холодной части пробирки (трубки) свидетельствует о том, что либо анализируемый образец содержит кристаллизационную воду, либо вода образуется в процессе термолиза пробы (с выделением воды разлагаются гидроксиды, кислые и основные соли, органические соединения).

Испытание на окрашивание фосфатных и боратных перлов Предварительную информацию о возможном присутствии некоторых катионов в анализируемом образце можно получить, сравнивая окраску фосфатных или боратных перлов (стеклышек), образующихся при взаимодействии в пламени газовой горелки плава (продукта плавления) гидрофосфата натрия и аммония NaNH₄HPO₄ или буры Na₂B₄O₇·10H₂O с анализируемым веществом.

Для проведения этого теста небольшое количество NaNH₄HPO₄ или буры вносят на кончике (в петле или в ушке) платиновой проволоки в пламя газовой горелки и прокаливают его до прекращения вспучивания массы и образования прозрачного стеклообразного плава - перла. Этим еще горячим перлом захватывают небольшое количество твердого анализируемого вещества, снова вносят в пламя горелки и прокаливают пробу. В результате получают прозрачный или окрашенный стеклообразный перл, цвет которого зависит от того, какие катионы присутствуют в анализируемом образце.

При нагревании гидрофосфата натрия и аммония NaNH₄HPO₄ в пламени газовой горелки он термически разлагается с образованием плава метафосфата натрия состава NaPO₃:



Плав метафосфата натрия, взаимодействуя при высокой температуре с соединениями металлов, содержащимися в анализируемом образце, дает бесцветные или окрашенные стеклообразные фосфатные перлы. При нагревании буры Na₂B₄O₇·10H₂O в пламени газовой горелки она теряет воду и превращается в боратный плав. Этот плав, взаимодействуя при высокой температуре с соединениями металлов, содержащимися в анализируемом образце, дает бесцветные или окрашенные стеклообразные метаборатные перлы, включающие, например, Cu(BO₂)₂, Cr(BO₂)₃, Ni(BO₂)₂ и т.д. Уединения металлов могут образовывать также растворы в стеклообразной боратной массе.

Цвет образующихся фосфатных или боратных перлов не зависит от природы исходного плава основы (фосфат или бура); он определяется природой катиона, температурой и тем, в какой части пламени газовой горелки получен перл - в окислительной (верхняя часть пламени) или в восстановительной (средняя внутренняя часть пламени). В горячем состоянии перл может иметь одну окраску, а при охлаждении - другую.

В качестве примера охарактеризована окраска фосфатных и боратных перлов ряда элементов как в окислительном, так и в восстановительном пламени газовой горелки.

Если перл, полученный как в окислительном, так и в восстановительном пламени газовой горелки, прозрачен и бесцветен в нагретом и охлажденном состоянии, то это указывает на отсутствие в исходном анализируемом образце катионов меди, серебра, сурьмы, висмута, титана, ванадия, хрома, молибдена, вольфрама, урана, марганца, железа, кобальта, никеля. Возможно, однако, присутствие катионов щелочных металлов, кальция, магния, цинка, кадмия, алюминия, свинца, олова. Если охлажденные перлы - белые (имеют вид белой эмали), то возможно присутствие в исходном анализируемом образце небольших количеств стронция или бария.

При одновременном присутствии в анализируемом образце нескольких катионов, окрашивающих перлы, результирующий цвет перла получается смешанным, промежуточным между цветами перлов отдельных катионов, что мешает их однозначному открытию. Действие разбавленной и концентрированной серной кислоты Действие разбавленной (~1 моль/л) серной кислоты. Разбавленная серная кислота вытесняет слабые кислоты из их солей - карбонатов, сульфитов, тиосульфатов, сульфидов, цианидов, нитритов, ацетатов. Выделяющиеся слабые кислоты, неустойчивые в кислой среде, либо улетучиваются, либо разлагаются с образованием газообразных продуктов. Некоторые из этих продуктов обладают характерным цветом или запахом.

При наличии в анализируемом образце карбонатов выделяется газообразный диоксид углерода CO_2 (бесцветный и без запаха). При наличии сульфитов и тиосульфатов выделяется диоксид серы SO_2 с запахом горящей серы; при наличии сульфидов сероводород H_2S с запахом тухлых яиц; при наличии цианидов - пары синильной кислоты HCN с запахом горького миндаля; при наличии нитритов бурые пары диоксида азота NO_2 (находящиеся в равновесии с N_2O_4 : $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$); при наличии ацетатов - пары уксусной кислоты CH_3COOH с запахом уксуса.

Для проведения теста (операции проводят только под тягой!) отбирают анализируемую пробу массой ~0,010 г в пробирку и по каплям прибавляют к ней разбавленную серную кислоту. Выделение газов указывает на присутствие в анализируемой пробе вышеуказанных анионов слабых, неустойчивых в кислой среде кислот.

Действие концентрированной серной кислоты. Концентрированная серная кислота при взаимодействии с анализируемым веществом может выделять газообразные продукты реакций также из фторидов, хлоридов, бромидов, йодидов, тиоцианатов, оксалатов, нитратов.

При наличии в анализируемом веществе фторидов выделяются пары фтороводорода HF ; при наличии хлоридов пары HCl и газообразный хлор Cl_2 ; при наличии бромидов - пары HBr и желтый газообразный бром Br_2 ; при наличии йодидов - фиолетовые пары йода I_2 ; при наличии тиоцианатов - газообразный диоксид серы SO_2 ; при наличии оксалатов - бесцветные газообразные оксид CO и диоксид CO_2 углерода.

Соответствующий тест необходимо проводить только под тягой, с большой осторожностью, так как возможно разбрызгивание мелких капель концентрированной серной кислоты!

К небольшому количеству твердого анализируемого вещества (~0,010 г) в пробирке медленно, осторожно, по каплям прибавляют концентрированную серную кислоту. Если наблюдается газовыделение, то это свидетельствует о присутствии в анализируемом образце вышеуказанных анионов.

Во избежание возможного разбрызгивания серной кислоты тест можно проводить по-другому. В пробирку, в которой проводилось испытание с разбавленной серной кислотой, после

окончания газовой выделения осторожно прибавляют по каплям уже концентрированную серную кислоту. Если после прибавления нескольких капель данного реагента снова наблюдается выделение газов и паров, то это указывает на возможное присутствие в исходной пробе фторидов, хлоридов, бромидов, йодидов, тиоцианатов, оксалатов, нитратов.

Перевод анализируемого образца в раствор (растворение)

Предварительные наблюдения и испытания позволяют сделать более или менее аргументированные предположения и выводы о наличии тех или иных катионов и анионов в анализируемом образце. Дальнейшее подтверждение этих предположений и выводов, а также прямые доказательства присутствия катионов и анионов получают при проведении дробного или систематического анализа. Для этого анализируемый твердый образец вначале переводят в раствор, подбирая подходящий растворитель.

Растворимость анализируемого вещества в различных растворителях исследуют, отбирая небольшие порции его (2-5 мг).

Растворение в воде. Вначале проверяют растворимость в воде при комнатной температуре и (в случае необходимости) при нагревании. Для этого 2-3 мг анализируемого вещества вносят в пробирку, прибавляют ~1,5 мл дистиллированной воды и перемешивают смесь некоторое время. Если вещество при этом полностью растворилось в воде, то большую часть вещества, отобранную для анализа, растворяют в возможно минимальном количестве дистиллированной воды и полученный раствор анализируют далее. Небольшую часть исходной твердой анализируемой пробы оставляют для проведения повторных или проверочных тестов, если это окажется необходимым.

Анализируемое вещество может растворяться в воде неполностью. Для выяснения того, произошло ли частичное растворение пробы в воде, смесь анализируемого вещества (2-3 мг) с водой в пробирке тщательно перемешивают, центрифугируют, отбирают 2-3 капли центрифугата, наносят на часовое или предметное стекло и выпаривают досуха. Если после выпаривания на стекле образовался налет твердого вещества, то это означает, что часть твердой пробы растворилась в воде. В таком случае к большей части исходной пробы прибавляют дистиллированную воду, смесь тщательно перемешивают, центрифугируют и отделяют центрифугат от осадка. Последний промывают 3-4 раза небольшим количеством дистиллированной воды, присоединяя промывные воды к центрифугату. Промывные воды и центрифугат, представляющие собой водную вытяжку растворившейся части пробы, подвергают дальнейшему анализу отдельно от осадка, который далее испытывают на растворимость в кислотах.

Растворимость в кислотах. Растворимость в растворах кислот испытывают в том случае, когда анализируемое вещество нерастворимо или частично растворимо в воде. В первом случае проверяют растворимость в кислотах проб (2-3 мг) исходного твердого анализируемого вещества, во втором - проб (2-3 мг) осадка, оставшегося после отделения водной вытяжки.

Отдельно в разных пробирках испытывают растворимость проб в разбавленной уксусной кислоте, разбавленных и концентрированных HCl и HNO₃, при необходимости - также в царской водке (при комнатной температуре или при нагревании).

Для проведения теста (только под тягой!) в пробирки вносят по 2-3 мг анализируемой твердой фазы и прибавляют несколько капель соответствующей кислоты - разбавленной или концентрированной, наблюдая за тем, выделяются или не выделяются газообразные продукты реакций (CO₂, SO₂, H₂S, NO₂). Если вещество не растворяется в кислоте при комнатной температуре, то испытывают его растворимость при нагревании.

При полном растворении пробы в той или иной кислоте для дальнейшего анализа используют полученный раствор.

В случае растворения пробы как в растворе HCl, так и в растворе HNO₃, для последующего анализа отбирают полученный азотнокислый раствор, так как нитраты менее летучи, чем хлориды, которые частично могут быть потеряны на дальнейших стадиях анализа.

Если проба частично растворяется в уксусной кислоте, то анализируемый образец

обрабатывают уксусной кислотой, отделяют центрифугированием нерастворившийся остаток от раствора и уксуснокислый центрифугат подвергают дальнейшему анализу отдельно от осадка. Осадок же испытывают на растворимость в HCl, HNO₃, в царской водке, каждый раз отбирая для дальнейшего анализа соответствующий раствор в случае частичного растворения пробы в той или иной кислоте.

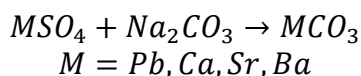
Таким образом могут быть получены несколько растворов (водная вытяжка, растворы в разных кислотах), в которых предстоит открыть катионы и анионы. Это в целом облегчает ход анализа, так как уже на этапе растворения происходит частичное разделение некоторых катионов и анионов, которые могут мешать открытию друг друга, если они одновременно присутствуют в одном и том же растворе.

Когда анализируемый образец содержит сульфаты свинца и катионов третьей аналитической группы, нерастворимые в кислотах, их можно перевести в растворимые в кислотах карбонаты кипячением с насыщенным водным раствором соды Na₂CO₃ и поташа K₂CO₃ или же сплавлением со смесью Na₂CO₃ и K₂CO₃.

Правда, сульфат свинца частично растворяется в концентрированной серной кислоте с образованием бисульфата свинца Pb(HSO₄)₂. Также и сульфат кальция частично растворим в концентрированной серной кислоте. Поэтому при обработке исходного твердого анализируемого образца концентрированной серной кислотой (см. выше) некоторое количество катионов свинца и кальция переходит в сернокислый раствор.

Перевод сульфатов свинца, кальция, стронция, бария в карбонаты

а) Кипячение с содой и поташом. К смеси сульфатов PbSO₄, CaSO₄, SrSO₄, BaSO₄ (возможно присутствие в осадке не всех четырех сульфатов, а только некоторых из них), нерастворимой в кислотах, прибавляют избыток насыщенного раствора Na₂CO₃ или K₂CO₃ (или же обеих солей), смесь нагревают на водяной бане ~5-10 минут. Сульфаты превращаются в карбонаты:



Сульфат натрия переходит в раствор, а карбонаты свинца, кальция, стронция и бария остаются в осадке. Смесь центрифугируют, центрифугат сливают с осадка. Обычно однократное нагревание осадка сульфатов с насыщенным карбонатным раствором бывает недостаточным для полного превращения сульфатов в карбонаты. Поэтому операцию повторяют 2-3 раза. Каждый раз отделяют раствор от осадка, который тщательно промывают дистиллированной водой и проверяют наличие сульфат-иона в промывных водах реакцией с хлоридом бария BaCl₂. При отсутствии сульфат-иона не наблюдается помутнение раствора (образование осадка BaSO₄) после прибавления раствора BaCl₂ к отделенной от основного осадка промывной жидкости.

Полученную таким путем смесь карбонатов растворяют в разбавленной (2 моль/л) уксусной кислоте. Образовавшийся уксуснокислый раствор анализируют в дальнейшем на присутствие в нем катионов Pb²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺.

б) Сплавление со смесью соды и поташа. К осадку сульфатов, помещенному в фарфоровую чашку или фарфоровый тигель (лучше - в платиновый тигель), прибавляют примерно десятикратный избыток (по массе) смеси твердых соды и поташа. Сплавляют всю массу. При сплавлении сульфаты превращаются в карбонаты, как и при кипячении (см. выше). Полученный плав несколько раз повторно кипятят с дистиллированной водой, выщелачивая из плава растворимые в воде соли - сульфаты и карбонаты натрия и калия. После каждого кипячения раствор отделяют от осадка.

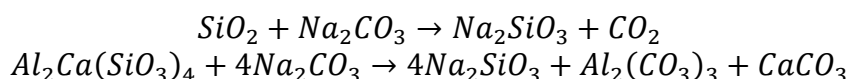
Выщелачивание кипячением с дистиллированной водой повторяют до тех пор, пока в жидкости, отделенной от остатка плава, не будет наблюдаться образование белой мути BaSO₄ после прибавления к ней раствора хлорида бария (отрицательная реакция на сульфат-ионы).

Полученный промытый водой остаток плава, состоящий уже из карбонатов свинца, кальция, стронция, бария, растворяют в разбавленной уксусной кислоте и анализируют

уксуснокислый раствор на присутствие катионов Pb^{2+} , Ca^{2+} , Si^{2+} , Ba^{2+} .

Сплавление твердого вещества с реагентами. Для перевода твердого анализируемого образца, нерастворимого в воде и в кислотах, в продукты реакции, растворяющиеся в воде или в кислотах, его сплавляют как с карбонатами натрия $NaHCO_3$, Na_2CO_3 или калия K_2CO_3 , так и - при необходимости - с другими реагентами: щелочами, бисульфатом калия $KHSO_4$, пиросульфатом калия $K_2S_2O_7$, а также со смесями соды с окислителями ($KClO_3$, KNO_3 , $NaBiO_3$, Na_2O_2) и с некоторыми другими реагентами (сера, цианид калия KCN и т.д.). При таком сплавлении компоненты твердого анализируемого образца, нерастворимые в воде и в кислотах, превращаются в продукты реакций, растворяющиеся в кислотах.

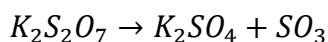
Так, например, диоксид кремния и нерастворимые силикаты при сплавлении (лучше - в платиновом тигле) со смесью соды и поташа превращаются в растворимые силикаты натрия или калия и соответствующие карбонаты:



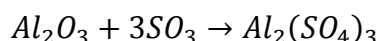
После охлаждения плав обрабатывают водой. Силикат натрия переходит в раствор, а нерастворимые в воде карбонаты сохраняются в остатке. Последний обрабатывают раствором HCl . Карбонаты металлов растворяются. В остатке присутствует небольшое количество примесной кремниевой кислоты (в виде студенистой массы), которую можно удалить нагреванием с концентрированной HCl (повторным выпариванием). Кремниевая кислота при этом обезвоживается и переходит в нерастворимый остаток, который отделяют от раствора. Раствор подвергают анализу на присутствие катионов.

Малорастворимые оксиды алюминия Al_2O_3 , железа (III) TiO_2 , циркония (IV) ZrO_2 , хрома (III) Cr_2O_3 и т.д. можно превратить в растворимые продукты реакции сплавлением с $KHSO_4$ или $K_2S_2O_7$ (в кварцевых тиглях с крышками), например:

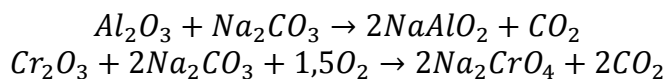
– образовавшийся пиросульфат калия подвергается термолизу:



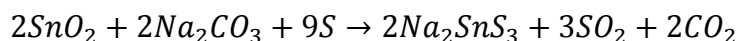
Выделяющийся SO_3 реагирует с оксидами металлов и переводит их в растворимые сульфаты, например:



Некоторые оксиды металлов превращаются в растворимые соли также при сплавлении с содой, например:



Диоксид олова сплавляют со смесью соды с серой:



При этом образуется растворимая тиосоли Na_2SnS_3 .

Во многих других случаях описаны способы и методики перевода нерастворимых образцов в растворимые продукты реакций сплавлением твердых фаз с различными реагентами.

Открытие катионов

После растворения исходного анализируемого образца получают один или несколько растворов, в которых открывают катионы, проводя дробный или систематический анализ катионов методами, описанными выше. При этом учитывают данные предварительных наблюдений и

испытаний.

Открытие анионов

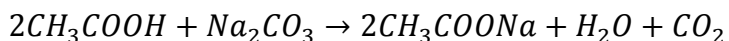
Анионы открывают в растворах, полученных при растворении исходного анализируемого объекта, методами, охарактеризованными ранее. Обычно систематический анализ анионов не проводят, а используют дробный метод их обнаружения с учетом сведений предварительных наблюдений и испытаний, а также данных, полученных при открытии катионов.

Если растворы содержат, наряду с ионами водорода H_3O^+ , только катионы натрия и калия (остальные катионы отсутствуют), то их непосредственно анализируют на присутствие анионов. Если же в растворах присутствуют катионы II-VI аналитических групп, то их обычно предварительно отделяют, так как они могут помешать открытию некоторых анионов. Удаление катионов II-VI аналитических групп можно осуществить либо обработкой раствором соды или поташа, переводя эти катионы (а также катион лития Li^+) в малорастворимые карбонаты, либо методом ионообменной хроматографии.

Перевод катионов II-VI аналитических групп в малорастворимые карбонаты

Предварительно в отдельных порциях анализируемого раствора открывают карбонат-ион и ацетат-ион, как описано ранее.

Затем к пробе анализируемого раствора (~30 капель) осторожно, по каплям прибавляют разбавленный раствор соды для нейтрализации раствора до слабощелочной реакции, после чего добавляют еще ~30 капель раствора соды. Смесь нагревают до кипения и кипятят около 5 минут, периодически добавляя по каплям дистиллированную воду по мере упаривания раствора, поддерживая объем жидкой фазы приблизительно постоянным. Полученную смесь центрифугируют, центрифугат отделяют от осадка (который сохраняют для дальнейшего анализа - в случае необходимости). К большей части центрифугата осторожно, при перемешивании, по каплям прибавляют разбавленную уксусную кислоту до $pH < 7$ для удаления избытка карбонат-ионов:



Полученный раствор анализируют далее на присутствие анионов.

Меньшую часть центрифугата также осторожно нейтрализуют разбавленной HNO_3 или H_2SO_4 и дополнительно анализируют полученный раствор на присутствие ацетат-ионов, как было описано ранее (если эти анионы не были открыты ранее).

Перевод в карбонаты катионов II-VI аналитических групп и лития можно осуществить, обрабатывая содой не только раствор, но и исходный твердый анализируемый образец. Для этого отбирают ~0,2-0,3 г твердого образца, помещают в тигель или стакан из тугоплавкого стекла, прибавляют к нему ~1 г соды Na_2CO_3 и ~5 мл дистиллированной воды. Смесь нагревают при перемешивании (стеклянной палочкой) до кипения и кипятят около 5 минут, добавляя по каплям дистиллированную воду по мере упаривания жидкой фазы (поддерживая объем ее приблизительно постоянным). Затем раствор отделяют от осадка центрифугированием и обрабатывают уксусной кислотой, как описано выше.

Отделение катионов методом ионообменной хроматографии Сущность метода заключается в следующем.

Анализируемый раствор доводят до $pH \ll 1,5-2$, прибавляя, в зависимости от его кислотности, либо разбавленную HCl , либо разбавленный раствор $NaOH$. Затем этот раствор пропускают через хроматографическую колонку (стеклянную трубку с носиком и затвором в нижней части), заполненную катионообменником - катионитом в кислой форме (H^+ -форме). При прохождении раствора через хроматографическую колонку с катионитом катионы, содержащиеся в растворе, обмениваются с H^+ -ионами и остаются (удерживаются) в фазе катионита, тогда как H^+ -ионы переходят в раствор - элюат - и уносятся вместе с ним. По выходе из хроматографической колонки элюат, таким образом, уже не содержит никаких катионов, кроме катионов водорода, т.е. представляет собой раствор смеси кислот анионов, присутствовавших в первоначальном растворе.

Другими словами, происходит полное отделение всех катионов, оставшихся в фазе катионита.

Колонку промывают дистиллированной водой для полного вымывания оставшихся кислот, чтобы не потерять часть анионов, имевшихся в исходном растворе. Промывание проводят до тех пор, пока отобранные порции водного элюата, выходящего из колонки, не будут принимать устойчивую желтую окраску при прибавлении к ним двух-трех капель индикатора - метилового оранжевого.

Элюат и промывные воды объединяют, осторожно упаривают до требуемого объема (поскольку при хроматографировании произошло разбавление раствора), и анализируют полученный кислый раствор на присутствие анионов.

При описанном способе из раствора могут быть удалены все катионы, кроме ионов водорода. Раствор получается кислым. Следовательно, он уже не может содержать анионы кислот, неустойчивых в кислой среде и разрушающихся при подкислении исходного раствора. Эти анионы должны быть открыты в отдельных пробах исходного анализируемого раствора, как было описано ранее.

После проведения хроматографирования катионит регенерируют, переводя его снова в кислую форму. Для этого через колонку пропускают (со скоростью выхода элюата примерно 1-2 капли в минуту) около 20 мл раствора 6 моль/л HCl, а затем промывают колонку дистиллированной водой до устойчивой желтой окраски отбираемой водной порции при прибавлении к ней 1-2 капель индикатора метилового оранжевого.

Элюат и промывные воды, полученные после регенерации катионита, объединяют и при необходимости дополнительно анализируют на содержание катионов.

Список использованных источников

Основная литература

1. Аналитическая химия [Электронный ресурс]: учебное пособие/ А.И. Апарнев [и др.].— Электрон. текстовые данные.— Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2011.— 104 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/44656>.
2. Аналитическая химия [Электронный ресурс]: учебное пособие/ О.Б. Кукина [и др.].— Электрон. текстовые данные.— Воронеж: Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, ЭБС АСВ, 2014.— 162 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/30833>.
3. Егорова, О.А. Основы качественного и количественного анализа [Электронный ресурс]: конспект лекций/ Егорова О.А.— Электрон. текстовые данные.— М.: Российский университет дружбы народов, 2013.— 144 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/22231>.

Дополнительная литература

1. Мельникова, М.А. Практикум по общей и аналитической химии : учеб. пособие/ М.А. Мельникова; АмГУ, ИФФ. – Благовещенск: Изд-во Амур. гос. ун-та, 2008. – 128 с.
2. Васильев, В. П. Аналитическая химия: учеб.: рек. Мин. обр. РФ. Кн. 1 : / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2009. – 368 с.
3. Васильев, В. П. Аналитическая химия: учеб.: рек. Мин. обр. РФ. Кн. 2: Физико-химические методы анализа / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2009. – 384 с.
4. Харитонов, Юрий Яковлевич. Аналитическая химия (аналитика): В 2 кн.: учеб. для вузов: рек. Мин. обр. РФ. Кн. 1: Общие теоретические основы. Качественный анализ, 2003. – 616 с.
5. Трифонова, А.Н. Аналитическая химия [Электронный ресурс] / А.Н. Трифонова, И.В. Мельситова. – Минск: Вышэйшая школа, 2013. – 160 с. 71
6. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии [Текст] / Ю. Ю. Лурье. - 6-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1989. – 448 с. – Предм. указ.: с. 436-447.
7. Алыкова, Т.В. Аналитическая химия объектов окружающей среды. Лабораторные работы. Вопросы. Задачи [Текст] / Т.В. Алыкова. – М.: Кнорус, 2016. – 196 с.
8. Аналитическая химия [Электронный ресурс]: сборник лабораторных работ для студентов технических направлений дневной и заочной форм обучения / – Электрон. текстовые данные. – Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2014. – 62 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/45072>.
9. Попова, Л.Ф. Аналитическая химия с основами физико-химического анализа. Лабораторный практикум. Учебно-методическое пособие. [Электронный ресурс] / Попова Л.Ф. – Архангельск, 2014. – 114 с.
10. Коваленко, И.А., Супиченко, Г.Н. Аналитическая химия. Лабораторный практикум. [Электронный ресурс] / Супиченко Г.Н. – Минск: БГТУ, 2005. – 90 с.
11. Алемасова, А.С., Енальева, Л.Я. Лекции по аналитической химии. Уч. пособие. [Электронный ресурс] / Алемасова А.С., Енальева Л.Я. – Донецк: ДонНУ, 2007. – 284 с.
12. Аналитическая химия [Электронный ресурс]: сборник лабораторных работ для студентов технических направлений дневной и заочной форм обучения / — Электрон. текстовые данные.— Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2014.— 62 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/45072>.
13. Кудряшова, А.А. Химические реакции в аналитической химии с примерами и задачами для самостоятельного решения [Электронный ресурс]: учебное пособие / Кудряшова А.А.— Электрон. текстовые дан- 72 ные.— Самара: РЕАВИЗ, 2011.— 75 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/10157>. — ЭБС «IPRbooks»
14. Сизова, Л.С. Аналитическая химия. Титриметрический и гравиметрический методы анализа [Электронный ресурс]: учебное пособие / Сизова Л.С., Гуськова В.П. – Электрон. текстовые данные. – Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2006. – 132 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/14355>. – ЭБС «IPRbooks»
15. Егорова, О.А. Основы качественного и количественного анализа [Электронный ресурс]:

конспект лекций / Егорова О.А. – Электрон. текстовые данные. – М.: Российский университет дружбы народов, 2013. – 144 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/22231>. – ЭБС «IPRbooks»

16. Соколовский, А. Е. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие по дисциплинам «Аналитическая химия» и «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей / А. Е. Соколовский [и др.]. – Минск: БГТУ, 2012. – с. 106