



Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Институт естественных наук
и математики

**Ю. С. ПЕТРОВА
Е. Л. ЛЕБЕДЕВА
К. Я. КУЗНЕЦОВА**

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Учебно-методическое пособие

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

Ю. С. Петрова, Е. Л. Лебедева, К. Я. Кузнецова

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета для студентов вуза,
обучающихся по направлению подготовки 04.03.01, 04.04.01 «Химия»,
по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2025

УДК 543(07)
ББК 24.4я7
ПЗ0

П о д о б щ е й р е д а к ц и е й
К. Я. Кузнецовой

Р е ц е н з е н т ы:
кафедра физики и химии
Уральского государственного экономического университета
(заведующий кафедрой доктор химических наук,
профессор *Н. Ю. Стожко*);
М. П. Крашенинина, кандидат технических наук
(Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
Всероссийского научно-исследовательского института метрологии
имени Д. И. Менделеева)

Петрова, Ю. С.

ПЗ0 Химический анализ природных и промышленных объектов :
учеб.-метод. пособие / Ю. С. Петрова, Е. Л. Лебедева, К. Я. Кузне-
цова ; под общ. ред. К. Я. Кузнецовой ; М-во науки и высш. об-
разования Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург :
Изд-во Урал. ун-та, 2025. – 116 с. : ил. – Библиогр.: с. 114. –
30 экз. – ISBN 978-5-7996-3960-0. – Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-7996-3960-0

В учебно-методическом пособии показано применение различных методов, используемых при анализе промышленных объектов (металлов, сплавов, лекарственных средств) и объектов окружающей среды (природных и питьевых вод, почв). Рассмотрены методы анализа, широко используемые химиками: титриметрические, оптические, электрохимические, методы разделения и концентрирования. Дано подробное описание лабораторных работ, при выполнении которых студенты получают навыки проведения химического и инструментального анализа реальных объектов.

Рекомендуется для студентов, изучающих дисциплины «Анализ природных и промышленных объектов», «Физико-химические методы анализа», «Основы аналитической химии» и др.

УДК 543(07)
ББК 24.4я7

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Раздел 1. АНАЛИЗ ПИТЬЕВЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОД	8
<i>Лабораторная работа 1</i>	
Определение перманганатной окисляемости воды	24
<i>Лабораторная работа 2</i>	
Определение дихроматной окисляемости воды	30
<i>Лабораторная работа 3</i>	
Определение тяжелых металлов в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии	33
<i>Лабораторная работа 4</i>	
Определение сульфат-ионов в природных водах комплексометрическим титрованием	40
<i>Лабораторная работа 5</i>	
Турбидиметрическое определение сульфат-иона в природных водах	43
<i>Лабораторная работа 6</i>	
Броматометрическое определение фенола и его производных	45
<i>Лабораторная работа 7</i>	
Определение фенола в природных водах методом люминесценции	48
<i>Лабораторная работа 8</i>	
Определение общей концентрации катионов в воде с помощью ионообменной хроматографии	51
Раздел 2. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПОЧВ	54
<i>Лабораторная работа 9</i>	
Определение катионного состава почв методом капиллярного зонного электрофореза	55
<i>Лабораторная работа 10</i>	
Определение анионного состава почв методом капиллярного зонного электрофореза	59
<i>Лабораторная работа 11</i>	
Определение нитратов в почвах	62

<i>Лабораторная работа 12</i>	
Определение подвижных соединений двух- и трехвалентного железа в почвах	65
Раздел 3. АНАЛИЗ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ	73
<i>Лабораторная работа 13</i>	
Определение хрома в стали	77
<i>Лабораторная работа 14</i>	
Определение ванадия в стали	80
<i>Лабораторная работа 15</i>	
Определение фторида аммония в электролите фторидного цинкования	82
Раздел 4. АНАЛИЗ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ	86
<i>Лабораторная работа 16</i>	
Определение аскорбиновой кислоты	91
<i>Лабораторная работа 17</i>	
Определение пероксида водорода в составе гидроперита	93
<i>Лабораторная работа 18</i>	
Определение аспирина методом ТСХ	94
<i>Лабораторная работа 19</i>	
Определение кофеина в препарате «Цитрамон П» методом мицеллярной электрокинетической хроматографии	97
<i>Лабораторная работа 20</i>	
Определение содержания парацетамола, кофеина и ацетилсалициловой кислоты в лекарственном препарате «Цитрамон П» методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	100
<i>Лабораторная работа 21</i>	
Определение гидрохлорида папаверина и дибазола в смеси	105
<i>Лабораторная работа 22</i>	
Определение хлороводородной кислоты в препарате «Ацидин-пепсин» методом кулонометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования	108
Библиографические ссылки	112
Информационные ресурсы, рекомендуемые к изучению	114

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химический анализ природных и промышленных объектов – тема сложная и многогранная. Во-первых, разнообразие таких объектов приводит к тому, что подходы к их пробоотбору и пробоподготовке существенно отличаются. Во-вторых, спектр методов, используемых для анализа, также достаточно широк: от классических титриметрических до современных инструментальных (оптических, электрохимических, хроматографических и др.). Поэтому к изучению вопросов, связанных с анализом природных и промышленных объектов, стоит приступать после ознакомления с дисциплинами «Основы химического анализа» и «Физико-химические методы анализа» или аналогичными им по содержанию.

Предлагаемое учебно-методическое пособие в первую очередь предназначено для изучения дисциплины «Анализ природных и промышленных объектов». Однако оно будет полезно студентам и при изучении других дисциплин, посвященных различным методам аналитической химии, так как иллюстрирует возможности применения данных методов для определения как поллютантов, так и основных компонентов в составе реальных объектов.

Учитывая практико-ориентированный характер дисциплины «Анализ природных и промышленных объектов», авторы включили в пособие подробное описание лабораторных работ, нацеленных на определение конкретного аналита в составе рассматриваемого объекта.

Цель пособия: 1) ознакомить студентов с основными подходами к анализу реальных объектов: природных и питьевых вод, почв, фармацевтических препаратов, металлов, сплавов; 2) привить студентам навыки осуществления химического и инструментального анализа реальных объектов, что является необходимым условием их дальнейшей успешной реализации в профессиональной деятельности в качестве химиков-аналитиков.

При написании пособия авторы стремились опираться на актуальные редакции ГОСТов, посвященных анализу природных и промышленных объектов, а также охватить широкий круг методов анализа при подготовке описаний лабораторных работ.

Первый раздел пособия посвящен анализу питьевых и природных вод. В нем рассматриваются методы оценки содержания неорганических и органических соединений в составе вод, способы определения различных показателей качества воды (цветности, мутности, прозрачности и т. д.). Во втором разделе пособия рассматриваются методы анализа почв. Описывается такой способ экстракции легкорастворимых соединений из почвы, как водная вытяжка, приводятся лабораторные работы по анализу почв. Заключительные разделы пособия (разд. 3, 4) посвящены анализу промышленных объектов (металлов, сплавов, лекарственных средств и др.).

Изложение материала в каждом разделе идет от краткого описания основных особенностей работы с каким-либо объектом (важнейшие контролируемые в составе объекта показатели, различные аспекты пробоотбора и пробоподготовки) к описанию конкретных лабораторных работ по тематике раздела. Для более подробного ознакомления с отбором проб вод различных типов и почв авторы рекомендуют воспользоваться учебно-методическим пособием «Анализ объектов окружающей среды» [1].

Отчет по каждой лабораторной работе оформляется студентом в тетради и должен включать следующие основные пункты:

- 1) дату выполнения работы;
- 2) название работы и ее порядковый номер;
- 3) краткую теорию по выполняемой работе: описание сущности используемого метода анализа, принципиальную схему используемой установки, уравнения реакций, характеристику определяемого элемента (вещества, показателя);
- 4) методику проведения эксперимента;
- 5) результаты и их обработку: полученные студентом первичные данные, иллюстративный материал, расчеты и т. д.;
- 6) выводы по работе с обязательным соотношением полученного результата со значением предельно допустимой концентрации

(ПДК) или содержанием определяемого компонента, указанным производителем.

Авторами учебно-методического пособия являются преподаватели кафедры аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики Уральского федерального университета. Раздел 1 подготовлен Ю. С. Петровой, раздел 2 – К. Я. Кузнецовой, разделы 3 и 4 – Е. Л. Лебедевой. Общая редакция осуществлена К. Я. Кузнецовой.

Авторы выражают глубокую благодарность коллегам по кафедре, принимавшим участие в постановке лабораторных работ, вошедших в настоящее пособие.

Раздел 1

АНАЛИЗ ПИТЬЕВЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОД

Показатели качества воды и их определение

Под качеством воды в целом понимается характеристика ее состава и свойств, определяющая пригодность воды для конкретных видов водопользования [2], при этом критерии качества представляют собой признаки, по которым производится оценка качества воды.

Нормативы качества воды различных источников содержатся в нормативно-технической литературе, составляющей водно-санитарное законодательство. К ним относятся предельно допустимые концентрации (ПДК), ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) и ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) [3; 4].

Среди нормативов качества воды устанавливаются лимитирующие показатели вредности (ЛПВ). ЛПВ – показатель, характеризующийся наименьшей безвредной концентрацией вещества в воде. Выделяют следующие ЛПВ: органолептические, санитарно-токсикологические и общесанитарные. Так, к органолептическим ЛПВ относятся нормативы для тех веществ, которые вызывают неудовлетворительную органолептическую оценку (по вкусу, запаху, цвету, пенистости). Санитарно-токсикологический ЛПВ подразумевает концентрацию, при превышении которой вещество становится токсичным для человека. Общесанитарный свидетельствует о нарушении санитарного состояния водного объекта. ПДК устанавливается на основании определения ЛПВ – по наименьшему из трех.

Далее рассмотрим основные показатели качества воды.

Группу *органолептических показателей качества воды* составляют цветность, запах, вкус и привкус, мутность и прозрачность, а также пенистость.

Пробы воды отбирают по ГОСТ Р 51592–2000 [5], ГОСТ Р 56237–2014 [6] в стеклянные емкости с притертыми или плотно завинчивающимися пробками. Отбор и хранение проб для определения мутности допускается проводить в пластиковые емкости. Минимальный объем пробы 300 см³. При определении всех показателей по данному стандарту рекомендуется отбирать не менее 500 см³ воды.

Пробы воды для определения запаха, вкуса, привкуса и мутности не консервируют. Анализ проводят в лаборатории как можно быстрее, но не позднее, чем через 6 ч после отбора проб, а для определения мутности не позднее 24 ч после отбора.

В РФ определение *мутности* воды нормируется ГОСТ Р 57164–2016 [7]. В соответствии с этим документом мутность воды – это показатель, характеризующий уменьшение прозрачности воды в связи с наличием неорганических и органических тонкодисперсных взвесей, а также развитием планктонных организмов. Мутность в реках и прибрежных районах водоемов повышается при дождях, паводках, таянии ледников. Данный показатель нормируется вследствие того, что мутная вода защищает микроорганизмы при ультрафиолетовом обеззараживании и облегчает рост бактерий, а также из эстетических соображений. При количественной оценке мутности используют стандартные образцы мутности воды, изготовленные из формазинной суспензии с номинальным значением мутности. Формазин представляет собой полимер, получаемый в ходе реакции между сульфатом гидразина и гексаметилентетрамином (уротропином). Таким образом, мутность количественно выражается в единицах мутности по формазину (ЕМФ).

ГОСТ Р 57164–2016 предполагает определение мутности либо путем регистрации рассеянного излучения, возникающего при прохождении излучения в видимой или ближней инфракрасной области спектра через пробу воды, содержащей взвешенные частицы (нефелометрический метод), либо способом, основанным на регистрации ослабления излучения, проходящего через слой воды определенной толщины (турбидиметрический метод).

ГОСТ 24902–81 [8] предполагает следующий способ определения мутности. Пробирку диаметром 14–16 мм заполняют анали-

зируемой водой до высоты 10–12 см и рассматривают сверху на черном фоне. Пробу описывают качественно следующим образом: прозрачная, слабо опалесцирующая, опалесцирующая, слабо мутная, мутная, очень мутная.

В свою очередь международный стандарт ISO 2027 [9; 10] наряду с количественными способами оценки мутности описывает два полуколичественных метода. Один из них основан на использовании так называемого диска Секки. Он представляет собой диск, отлитый из бронзы (или другого металла с большим удельным весом), покрытый белым пластиком или белой краской и прикрепленный к цепи (стержню, шнуру и т. д.). Обычно он имеет диаметр 200 мм с шестью отверстиями (каждое диаметром 55 мм, расположенными по кругу диаметром 120 мм). При оценке мутности с использованием такого диска его опускают в воду настолько, чтобы он был едва заметен, и измеряют максимальную длину погруженной цепи, при которой диск еще заметен. Описываемый метод удобен тем, что позволяет использовать для анализа мосты, наклоненные над водой деревья, обрывистые берега и т. д.

Прозрачность воды часто определяют наряду с мутностью, особенно в тех случаях, когда вода имеет незначительную окраску и мутность, которые сложно корректно оценить описанными выше методами. Метод, описываемый в ISO 7027, основан на определении высоты водяного столба, при которой еще можно визуально различить черный шрифт высотой 3,5 мм и шириной линии 0,35 мм на белом фоне или увидеть юстировочную метку (к примеру, черный крест на белой бумаге).

Запах воды определяется наличием в ней летучих пахнущих веществ, которые могут попадать в воду со сточными водами или естественным путем. Согласно ГОСТ Р 57164-2016 [7] запах определяют при температуре 20 °С и при повышенной температуре 60 °С по той причине, что воду подогревают при приготовлении горячих напитков и различных блюд и при повышенной температуре она не должна иметь выраженного запаха.

При определении запаха оценивают, во-первых, его характер, во-вторых, интенсивность. Запах по характеру подразделяют на две

группы: естественного происхождения (например, древесный, гнилостный, плесневый, травянистый, болотный и т. д.) и искусственного (например, бензинный, хлорный, нефтяной, химический и т. д.). Интенсивность запаха оценивают по пятибалльной системе согласно табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Интенсивность запахов [7]

Интенсивность запаха	Характер проявления запаха	Оценка интенсивности запаха, баллов
Нет	Запах не ощущается	0
Очень слабая	Запах очень слабый	1
Слабая	Запах очень слабый и не вызывает неодобрительный отзыв о воде	2
Заметная	Запах легко замечается и вызывает неодобрительный отзыв о воде	3
Отчетливая	Запах отчетливый, вызывает неодобрительный отзыв о воде и заставляет воздержаться от питья	4
Очень сильная	Запах настолько сильный, что делает воду непригодной для употребления	5

Как правило, люди не ощущают запаха интенсивностью 0 и 1 балл по пятибалльной шкале. По этой причине интенсивность запаха питьевой водопроводной воды не должна превышать 2 балла.

При определении *вкуса* и *привкуса* воды так же, как и при определении запаха, оцениваются характер и интенсивность. Выделяют четыре вкуса: горький, соленый, кислый, сладкий. Привкусы классифицируют по названию веществ, привкус которых они представляют: содовый, гнилостный, хлорный, металлический, цветочный и т. д. Интенсивность вкуса и привкуса воды оценивают по пятибалльной системе согласно табл. 2.

Интенсивность вкуса и привкуса [7]

Интенсивность вкуса и привкуса	Характер проявления вкуса и привкуса	Оценка интенсивности вкуса и привкуса, баллов
Нет	Вкус и привкус не ощущаются	0
Очень слабая	Вкус и привкус очень слабые	1
Слабая	Вкус и привкус очень слабые и не вызывают неодобрительный отзыв о воде	2
Заметная	Вкус и привкус легко замечаются и вызывают неодобрительный отзыв о воде	3
Отчетливая	Вкус и привкус отчетливые, вызывают неодобрительный отзыв о воде и заставляют воздержаться от питья	4
Очень сильная	Вкус и привкус настолько сильные, что делают воду непригодной для употребления	5

При определении вкуса и привкуса анализируемую воду набирают в рот малыми порциями объемом около 15 см³ и задерживают на 3–5 с, затем выплевывают, не проглатывая. Значения показателей вкуса и привкуса воды также не должны превышать 2 баллов.

Еще одним органолептическим показателем качества воды является ее *цветность*. Цветность питьевой воды, как правило, обусловлена присутствием в ней железа и других металлов, а также органических соединений, входящих в состав почв: гуминовых и фульвокислот. Помимо этого, цветность может быть обусловлена загрязнением вод различными промышленными стоками. ГОСТ 31868–2012 [11] описывает два метода определения цветности: визуальный (используют при необходимости ориентировочной оценки данного показателя) и фотометрический (с применением хром-кобальтовой или платино-кобальтовой шкал). Визуальный

метод основан на визуальном определении цветности воды, которое проводится путем сравнения пробы с соответствующей шкалой. Фотометрический же метод предполагает использование специального оборудования – спектрофотометра или фотоэлектроколориметра для измерения оптической плотности анализируемого раствора. В обоих случаях для градуировки используют стандартную цветовую шкалу, например, хром-кобальтовую. Соответствующие растворы готовят с использованием растворов сульфата кобальта (II) и дихромата калия. Цветность воды выражают в градусах цветности.

Далее рассмотрим общие показатели качества воды: показатель pH, щелочность, кислотность и др.

Как известно, *водородный показатель*, или *pH*, представляет собой отрицательный логарифм концентрации ионов водорода в растворе. Это один из важнейших показателей качества воды, характеризующий состояние кислотно-основного равновесия в растворе. От значения данного показателя зависит агрессивное воздействие воды на окружающую среду, жизнь и развитие контактирующих с водой организмов, миграция различных элементов. В свою очередь pH воды зависит от соотношения концентраций углекислого газа и гидрокарбонат-ионов, концентрации фульвокислот и других органических компонентов почв, а также ряда других процессов.

Определение значений водородного показателя может осуществляться с использованием методов визуальной колориметрии или pH-метрии. Последний вариант предполагает использование лабораторных pH-метров и характеризуется погрешностью до 0,1 ед. pH и менее. Визуально-колориметрический метод предполагает использование тест-комплектов. Принцип их действия основан на реакции универсального или комбинированного индикатора с ионами водорода, сопровождающейся изменением окраски. Точность измерений в этом случае ниже: обычная величина погрешности составляет около 0,5 ед. pH. Для достаточно грубой, но быстрой оценки водородного показателя растворов может использоваться pH-индикаторная бумага (погрешность определения pH не менее ± 1).

Согласно ГОСТ 31957–2012 [12] под *щелочностью* понимают показатель количественной оценки свойств водной среды реагировать с ионами водорода. Измеряется в ммоль/дм³. Данный показатель является функцией концентрации гидрокарбонат-, карбонат- и гидроксид-ионов. Как правило, такие анионы слабых кислот, как фосфаты, силикаты, бораты, а также аммиак, присутствуют в природных и питьевых водах в существенно меньших количествах и ими можно пренебречь. Выделяют:

- общую щелочность, которая обусловлена содержанием в пробе гидрокарбонат-ионов, карбонат-ионов и гидроксид-ионов. Для ее определения проводят кислотно-основное титрование пробы до значения pH 4,5 с использованием в качестве титранта хлороводородной кислоты. Для визуального определения конечной точки титрования в качестве индикатора рекомендуется использовать смесь бромкрезолового зеленого и метилового красного. Если pH воды меньше 4,5, то общая щелочность воды принимается равной нулю;

- свободную щелочность, обусловленную содержанием в пробе воды гидроксид-ионов и половины содержания карбонат-ионов. Титрование проводят до pH 8,3. При определении данного показателя в качестве индикатора используется фенолфталеин;

- карбонатную щелочность, определяемую титрованием пробы воды до значения pH 5,4. В качестве индикатора используется смесь метилового красного и бромкрезолового зеленого.

Использование потенциометрического титрования рекомендуется в тех случаях, когда окраска или мутность мешают титрованию, а рекомендованные в ГОСТ 31957–2012 способы не позволяют их устранить.

Метод кислотно-основного титрования также позволяет проводить селективную оценку содержания гидроксид- и карбонат-ионов или карбонат- и гидрокарбонат-ионов в пробе. Описание соответствующих лабораторных работ приведено в учебно-методическом пособии [13].

В свою очередь *кислотность* воды определяется количеством щелочи (как правило, для титрования используются растворы

гидроксида калия или натрия), затраченным на нейтрализацию раствора. Свободная кислотность определяется при титровании до pH 4,3–4,5 с использованием в качестве индикатора метилового оранжевого. При этом оттитровываются азотная, серная, хлороводородная и фосфорная кислоты. Общую кислотность определяют при титровании до pH 8,2–8,4 в присутствии фенолфталеина. При этом оттитровываются слабые кислоты. Если у воды $\text{pH} > 8,3$, то общая кислотность принимается равной нулю.

Растворенный кислород. Содержание растворенного кислорода в составе питьевых вод имеет важнейшее значение с точки зрения оценки их экологического и санитарного состояния. Основными источниками его поступления в поверхностные воды являются процессы фотосинтеза с участием водных организмов и адсорбции из атмосферы. В воде растворенный кислород находится в виде молекул O_2 и является очень неустойчивым компонентом. По этой причине отбор проб необходимо проводить с особой тщательностью: избегать контакта пробы воды с воздухом до связывания кислорода в нерастворимое соединение, т. е. до его фиксации, которая проводится сразу после отбора пробы.

В воде водоемов в любой сезон года до 12 часов дня содержание растворенного кислорода должно составлять не менее 4 мг/дм^3 . Такая концентрация обеспечивает условия для дыхания различных водных организмов. Кислород участвует в процессах окисления органических и других примесей, а также разложения умерших организмов, поэтому необходим и для нормального протекания процессов самоочищения водоемов. Уменьшение концентрации растворенного кислорода свидетельствует о загрязнении вод интенсивно окисляющимися веществами (чаще всего органическими). При содержании растворенного кислорода в водах порядка 2 мг/дм^3 и менее наблюдается массовая гибель рыб и гидробионтов. Измерение массовой концентрации растворенного кислорода в водах включено во все программы наблюдения и контроля состояния водных объектов.

В РД 52.24.419–2019 [14] предлагается следующий метод (так называемый метод Винклера) определения концентрации раство-

ренного кислорода. Сначала в анализируемую пробу добавляют соль марганца (II) (хлорид или сульфат), который взаимодействует с растворенным кислородом по уравнению



Таким образом осуществляется количественное связывание кислорода, т. е. его фиксация. Далее для растворения образовавшегося осадка в пробу вносят хлороводородную кислоту и раствор йодида калия. При этом протекает следующая реакция:



Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия, в качестве индикатора используют крахмал. По количеству раствора тиосульфата, затраченного на титрование, рассчитывают содержание растворенного кислорода в пробе.

Мешающее влияние на определение растворенного кислорода оказывают окрашенные и взвешенные вещества, окислители и восстановители.

ГОСТ 58797–2020 [15] наряду с титриметрическим методом определения растворенного кислорода предусматривает амперометрический метод, используемый в диапазоне концентраций от 3,0 до 16,0 мг/дм³. Данный метод можно использовать в том числе в полевых условиях. Он основан на применении амперометрического датчика, который состоит из двух металлических электродов, погруженных в раствор электролита, и камеры, покрытой селективной мембраной. При этом мембрана является проницаемой для кислорода, но непроницаемой для растворенных ионов и воды. Сила тока, вырабатываемого при восстановлении кислорода на катоде, пропорциональна его концентрации.

Биохимическое потребление кислорода (БПК) – показатель качества воды, характеризующий суммарное содержание в воде органических веществ. Он определяется как количество растворенного кислорода, биохимически потребляемого в определенных условиях за установленное время. В природных водах всегда содержатся органические вещества. Они могут как образовываться в результате разложения растительных и животных организмов,

так и попадать в воду в составе стоков различных промышленных предприятий. Органические соединения в естественных условиях подвергаются биохимическому окислению с участием растворенного в воде кислорода. В результате протекания данного процесса происходит уменьшение концентрации растворенного кислорода, что является мерой содержания в воде органических соединений. Таким образом, БПК является мерой загрязнения вод органическими соединениями.

Один из вариантов определения БПК изложен в РД 52.24.420–2019 [16] и описывает определение за 5 суток инкубации, так называемое БПК₅. Однако можно определять также БПК₁₀ – за 10 суток и БПК_{полн} – за 20 суток. За это время окисляется около 90 % и 99 % органических соединений соответственно. Значение показателя БПК₅ в сточных водах, согласно [17], не должно превышать 30 мг/дм³. Определяют значения БПК путем измерения концентрации растворенного кислорода непосредственно после отбора, а также после инкубации пробы воды, зараженной аэробными микроорганизмами, в течение определенного промежутка времени. Важно проводить инкубацию при постоянной температуре, поскольку скорость биохимической реакции в существенной степени зависит от нее. Погрешность в определении БПК может возникнуть и из-за попадания света, поскольку излучение может вызывать фотохимическое окисление. По этой причине инкубацию пробы необходимо проводить в темном месте без доступа света.

Химическое потребление кислорода (ХПК) – окисляемость. В отличие от БПК, определение которого основано на аэробном биохимическом окислении в результате деятельности бактерий, определение ХПК предполагает использование химических реакций окисления органических соединений. В этом случае мерой содержания в пробе органических веществ оказывается потребление в реакции кислорода, химически связанного в окислителях. Таким образом, ХПК является показателем, характеризующим суммарное содержание в воде органических веществ по количеству израсходованного на окисление химически связанного кислорода.

Результаты определения ХПК представляют в миллиграммах потребленного кислорода на 1 дм³ воды (мгО/дм³).

По сути, в реальности окисляемость характеризует общее количество присутствующих в воде восстановителей (неорганических и органических), взаимодействующих с сильными окислителями. Методы определения ХПК, используемые на практике, позволяют получать результаты, близкие к теоретическому значению (количеству кислорода в мг/дм³, необходимому для полного окисления содержащихся в пробе органических веществ). Однако они всегда отклоняются в ту или иную сторону. Так, результаты определения ХПК могут быть заниженными при условии наличия в пробе трудно окисляющихся органических соединений, окисление которых за время анализа протекает не полностью. С другой стороны, к завышению получаемых результатов может приводить наличие в пробе неорганических восстановителей. Эти два фактора являются основными факторами, суммарное действие которых приводит к отклонению реальных значений ХПК от теоретических.

В качестве окислителей для определения ХПК обычно применяют дихромат калия или перманганат калия. Соответствующие методы определения ХПК в нормативной документации называют бихроматным и пермангантным методами. Далее рассмотрим подробнее каждый из них.

Бихроматная окисляемость. Наиболее полное окисление органических веществ достигается при использовании в качестве окислителя дихромата калия. По этой причине именно бихроматная окисляемость является показателем, наиболее близким к теоретическому значению ХПК. В этом случае окислению подвергаются не менее 95 % органических соединений (пиридин, толуол, бензол и некоторые другие вещества практически не окисляются). Методика титриметрического определения бихроматной окисляемости изложена в ПНД Ф 14.1:2.3.100–97 [18]. Определение ХПК основано на окислении органических соединений дихроматом калия, добавляемым к пробе в избыточном количестве, в присутствии серной кислоты при нагревании. В качестве катализатора реакции окисления используется сульфат серебра (I). Непрореагировавший

дихромат калия оттитровывают раствором соли Мора в присутствии окислительно-восстановительного индикатора (ферроина, N-фенилантраниловой кислоты или др.). По разности объемов раствора дихромата, израсходованных на титрование анализируемой и холостой проб, определяют значение ХПК. Методика применима при содержании в воде органических веществ, эквивалентном потреблению кислорода в интервале от 4,0 до 2000 мгО/дм³.

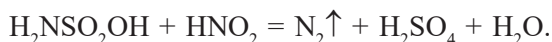
ГОСТ 31859–2012 [19] предполагает фотометрический способ определения ХПК. Этот метод предусматривает обработку пробы дихроматом калия и серной кислотой в присутствии катализатора (сульфата серебра (I)). Значения ХПК в данном случае определяются путем измерения оптической плотности исследуемого раствора при определенном значении длины волны с применением градуировочного графика, представляющего собой зависимость оптической плотности раствора от значения ХПК. Метод может использоваться для анализа сточных, природных и питьевых вод в интервале значений ХПК 10–800 мгО/дм³ (либо для анализа проб с более высоким значением ХПК при условии ее разбавления не более чем в 100 раз).

Перманганатная окисляемость. Данный показатель отвечает общей концентрации потребляемого кислорода, соответствующей количеству перманганат-иона, затраченного при обработке данным окислителем пробы воды в определенных условиях. Методика определения перманганатной окисляемости приводится в ГОСТ 55684–2013 [20]. Определение перманганатной окисляемости основано на окислении присутствующих в пробе веществ определенным количеством перманганата калия при нагревании в сернокислой среде с последующим добавлением раствора оксалата натрия (при значениях перманганатной окисляемости в диапазоне 0,5–10 мгО/дм³) или раствора щавелевой кислоты (при значениях перманганатной окисляемости в диапазоне 0,25–100 мгО/дм³) и титровании его избытка раствором перманганата калия.

Определение перманганатной окисляемости предполагает использование более простого метода по сравнению с бихроматной окисляемостью, так как в последнем случае пробу необходимо

кипятить в присутствии серной кислоты и дихромата калия более часа. С другой стороны, определение перманганатной окисляемости может быть рекомендовано для оценки содержания только легкоокисляющихся веществ, поскольку окисление многих органических соединений перманганатом происходит неполно или совсем не происходит. По этой причине при определении органических веществ в сточных водах оценку окисляемости рекомендуется проводить по ГОСТ 31859–2012 [19]. Перманганатную же окисляемость применяют для оценки качества водопроводной, питьевой, природной воды (подземной и поверхностной) и т. д. Содержание трудноокисляющихся веществ в составе природных вод обычно крайне мало, поэтому результаты, получаемые при анализе данных объектов перманганатным и бихроматным методами, оказываются достаточно близки.

Определению ХПК могут мешать сульфиды, сероводород, железо (II) и нитриты. Для учета их мешающего влияния следует определить их индивидуально и уменьшить результат определения ХПК на величину потребления кислорода этими соединениями. Кроме того, мешающее влияние нитритов можно устранить путем добавления в пробу сульфаминовой кислоты:



Избыток кислоты при кипячении раствора переходит в гидросульфат аммония:



Мешающее влияние хлорид-ионов при их концентрации более 300 мг/дм³ устраняется путем добавления в пробу сульфата ртути (II).

ПДК основных компонентов *минерального состава воды* приведены в табл. 3.

Жесткость воды определяется присутствием в ней растворимых и малорастворимых солей, в основном кальция (II) и магния (II). Это одно из важнейших свойств воды, имеющее большое значение при водопользовании. Высокая жесткость воды отрицательно сказывается на трубопроводах при использовании воды

Т а б л и ц а 3

**Значения ПДК некоторых компонентов в поверхностных источниках
хозяйственно-питьевого назначения [21]**

Компонент	ПДК, мг/дм ³
<i>Группа 1</i>	
Кальций	200
Натрий	200
Магний	100
Гидрокарбонат	1000
Сульфат	500
Хлорид	350
Карбонат	100
<i>Группа 2</i>	
Аммоний	2,5
Тяжелые металлы (сумма)	0,001*
Железо общее	0,3
Нитрат	45
Ортофосфат	3,5
Нитрит	0,1

* В ммоль/дм³.

в тепловых сетях, приводя к образованию накипи. Жесткую воду нельзя использовать для проведения многих технологических процессов. В медицинской практике жесткая вода не пригодна для приготовления различных лекарственных средств и кипячения инструментов. Кроме того, в такой воде затруднено образование пены при использовании моющих средств. Высокая жесткость воды влияет и на ее вкусовые качества. Согласно ГОСТ 31865–2012 [22] единица измерения жесткости – градус жесткости (°Ж),

величина которого соответствует молярной концентрации эквивалента щелочноземельного элемента, равной 1 ммоль/дм^3 . В соответствии с одной из классификаций вод по жесткости: мягкой считается вода при жесткости до 3°Ж ; безопасная концентрация для ежедневного применения – $3\text{--}5^\circ\text{Ж}$; допустимая жесткость питьевой воды для централизованного водоснабжения (нормативный показатель) – до 7°Ж ; допустимая жесткость питьевой воды для нецентрализованного водоснабжения (нормативный показатель) – до 10°Ж ; опасная концентрация солей – от 10 мг-экв/дм^3 . Отдельно нормируются показатели для бутилированной воды по СанПиН 2.1.4.1116–02 [23]. Для напитков высшей категории $\text{Ж}_{\text{общ}} = 1,5\text{--}7^\circ\text{Ж}$, $\text{Ca} - 25\text{--}80 \text{ мг/дм}^3$, $\text{Mg} - 5\text{--}50 \text{ мг/дм}^3$.

Выделяют временную (карбонатную) и постоянную (некарбонатную) жесткость воды, которые в сумме составляют общую жесткость. Временная жесткость устраняется путем кипячения воды, при котором гидрокарбонаты кальция и магния переходят в нерастворимые карбонаты. Постоянная жесткость обусловлена сульфатами и (или) хлоридами и не устраняется кипячением, поскольку эти соли устойчивы при нагревании. Одним из методов устранения постоянной жесткости является ионный обмен.

Согласно ГОСТ 31954–2012 [24] для оценки жесткости рекомендуется использование метода комплексонометрического титрования (соответствующая методика изложена в руководстве [25]) или методов атомной спектроскопии (атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой).

К *тяжелым металлам* относят более 40 элементов Периодической системы Д. И. Менделеева. По характеру биологического воздействия их можно подразделить на токсиканты и микроэлементы, различным образом влияющие на организмы человека и животных. Основными источниками поступления тяжелых металлов в окружающую среду являются предприятия цветной и черной металлургии, гальванические производства, машиностроительные заводы и т. д.

Ионы тяжелых металлов в природных водах могут находиться в виде гидратированных катионов или комплексных анионов

(цианидных, тартратных и др.). Кроме того, тяжелые металлы могут присутствовать и в нерастворимых формах – в виде гидроксида, карбоната, сульфида (во взвешенном или коллоидном состоянии).

Медь. Является жизненно важным элементом и входит в состав многих ферментов, гормонов, витаминов, участвует в процессах тканевого дыхания и обмена веществ. Она повышает устойчивость организма к ряду инфекций, усиливает действие антибиотиков и связывает микробные токсины. При недостатке меди может развиваться медьдефицитная анемия. Кроме того, она необходима для усвоения железа. При ее дефиците нарушается нормальное развитие соединительных тканей и кровеносных сосудов.

Рекомендуемое потребление меди составляет 2–3 мг/сутки. Токсическая доза для человека составляет более 250 мг. Токсическое действие соединений меди обусловлено тем, что ее ионы взаимодействуют с тиольными и аминогруппами белков. Вследствие таких взаимодействий белки становятся нерастворимыми и теряют ферментативную активность. ПДК меди в воде водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения составляет 1,0 мг/дм³, ЛПВ – органолептический.

Цинк. Оптимальное количество данного металла, поступающего в организм человека – 10–15 мг/день. При недостаточном поступлении цинка может развиваться его дефицит. В организме человека он содержится во всех органах и тканях, но больше всего – в коже, волосах, клетках крови и мышцах. Цинк необходим для синтеза белков, формирования костей. Он входит в состав некоторых ферментов и инсулина, участвует в кроветворении и необходим для протекания многих биохимических процессов. ПДК цинка в воде водоемов составляет 1,0 мг/дм³, ЛПВ – общесанитарный.

Кадмий и его соединения. Ядовиты. Избыточное количество кадмия в организме человека приводит к нарушению фосфорно-кальциевого обмена, а также угнетению активности некоторых ферментов. ПДК кадмия в воде водоемов – 0,001 мг/дм³, ЛПВ – санитарно-токсикологический.

Свинец и его соединения. Крайне ядовиты, обладают канцерогенным и тератогенным эффектами. Токсическое действие свинца связано с его способностью связываться с большим числом анионов. Так, при связывании со свинцом ангидридов угнетается синтез белков. Помимо этого, свинец способен нарушать синтез гема и глобина, индуцировать дефекты мембран эритроцитов. Все соединения свинца характеризуются кумулятивным действием. ПДК свинца в воде водоемов составляет 0,03 мг/дм³, ЛПВ – санитарно-токсикологический.

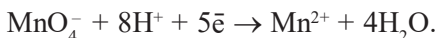
Лабораторная работа 1

Определение перманганатной окисляемости воды

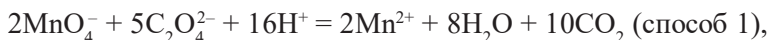
Окисляемость, или ХПК, характеризует общее содержание органических веществ в природных водах. Метод ее определения основан на частичном окислении органических веществ, присутствующих в анализируемой воде, 0,01 н раствором перманганата калия в сернокислой среде при кипячении.

Без разбавления можно определять значения окисляемости до 10 мгО/дм³. Метод обычно используется только для проб, окисляемость которых ниже 100 мгО/дм³, поскольку наибольшее допустимое разбавление проб – десятикратное.

Восстановление перманганата калия в кислой среде протекает по уравнению

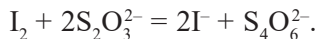


После кипячения раствора в течение установленного времени к нему добавляют щавелевую кислоту или йодид калия, которые восстанавливают избыток перманганата:



Избыток прибавленной щавелевой кислоты затем оттитровывают раствором перманганата калия. Йод, выделившийся при вос-

становлении перманганата йодид-ионом, титруют раствором тиосульфата натрия:



Перманганатная окисляемость является условной характеристикой степени загрязненности воды органическими веществами, так как, во-первых, не удастся полностью разрушить все органические вещества, присутствующие в воде, а во-вторых, наряду с органическими веществами окисляется и ряд неорганических веществ, присутствующих в анализируемой воде, например, хлориды, сульфиды, нитриты, железо (II) и др.

Влияние сопутствующих компонентов. Определению мешают хлорид-ионы в концентрациях более 300 мг/дм^3 , а также сульфиды, железо (II), сероводород и нитриты в концентрациях более $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Влияние хлорид-ионов устраняют прибавлением $0,4 \text{ г}$ сульфата ртути (II). Железо (II), сероводород, сульфиды и нитриты следует определять отдельно и результат, пересчитанный на окисляемость, вычесть из найденной величины окисляемости пробы. При этом пользуются следующими соотношениями: $1 \text{ мг H}_2\text{S}$ соответствует $0,47 \text{ мг O}$, 1 мг NO_2^- – $0,35 \text{ мг O}$, 1 мг Fe (II) – $0,14 \text{ мг O}$.

Отбор пробы и консервирование. Отбор пробы воды для определения перманганатной окисляемости производится после пропускания воды в течение 15 мин при полностью открытом кране. Пробы воды, предназначенные для анализа на содержание органических веществ, отбирают только в стеклянные сосуды с притертыми пробками. Перед отбором пробы сосуд не менее двух раз ополаскивают водой, подлежащей анализу. Объем пробы воды для выполнения измерений должен быть не менее 500 см^3 . Перед определением анализируемую воду отстаивают в течение 2 ч . Пробы питьевых вод консервируют, если они не анализируются в течение 48 ч ; пробы поверхностных вод консервируют, если их не предполагается анализировать в течение суток. Консервирование пробы производят путем добавления 2 см^3 разбавленной серной кислоты ($1 : 2$) на 100 см^3 пробы.

Способ 1

Восстановление избытка перманганата калия щавелевой кислотой

Посуда, реактивы и оборудование:

- плоскодонные конические колбы вместимостью 250 см³;
- бюретка вместимостью 25,0 см³;
- пипетки вместимостью 20,0 см³ и 100,0 см³;
- мерные колбы вместимостью 1000,0 см³;
- мерный цилиндр вместимостью 30 см³;
- часовое стекло (фарфоровая чашка);
- серная кислота, растворы 1 : 3 и 1 : 15;
- щавелевая кислота, фиксаж или х. ч.;
- перманганат калия, фиксаж или х. ч.;
- вода дистиллированная;
- плитка электрическая;
- весы аналитические.

Подготовка к анализу

Приготовление исходного 0,1000 н раствора щавелевой кислоты

Раствор готовят из фиксажа, или навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 6,3030 г растворяют в разбавленном растворе серной кислоты (1 : 15) в мерной колбе вместимостью 1000,0 см³. Полученный раствор хранят в темной бутылке.

Приготовление рабочего 0,0100 н раствора щавелевой кислоты

Аликвотную часть 100,0 см³ 0,1000 н раствора щавелевой кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1000,0 см³ и доводят до метки разбавленным раствором серной кислоты (1 : 15).

Приготовление исходного 0,1000 н раствора перманганата калия

Раствор готовят из фиксажа, или навеску KMnO_4 массой 3,2 г растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000,0 см³. Свежеприготовленный раствор перманганата калия нагревают до кипения, после чего фильтруют через невосстанавли-

вающий фильтр для удаления оксида марганца (IV), оказывающего каталитическое действие на скорость разложения перманганата калия. Раствор хранят в темной бутылки со стеклянной пробкой, тщательно очищенной от смазки и MnO_2 .

Приготовление рабочего 0,0100 н раствора перманганата калия

Раствор перманганата калия с концентрацией 0,0100 н готовят разбавлением 0,1000 н раствора перманганата калия дистиллированной водой. Раствор перманганата калия с концентрацией 0,0100 н неустойчив и не пригоден для длительного хранения. Поэтому периодически перед работой необходимо проверять концентрацию этого раствора.

Выполнение работы

В коническую колбу для кипячения вместимостью 250 cm^3 помещают 100,0 cm^3 исследуемой воды или меньшее ее количество (в этом случае объем доводят до 100,0 cm^3 дистиллированной водой), добавляют 5 cm^3 раствора серной кислоты (1 : 3) и 20,0 cm^3 0,0100 н раствора перманганата калия. Колбу закрывают часовым стеклом. Смесь нагревают так, чтобы она закипела через 5 мин и кипятят точно 10 мин.

К горячему раствору прибавляют 20,0 cm^3 0,0100 н раствора щавелевой кислоты и обесцвеченный горячий раствор титруют 0,0100 н раствором перманганата калия до слабо-розового окрашивания. Температура смеси при титровании не должна падать ниже 80 °С. Если при кипячении жидкость обесцветилась, побурела или в ней возник коричневатый осадок, то определение следует повторить, взяв для анализа меньший объем анализируемой воды. Определение повторяют и тогда, когда перманганата калия расходуется более 60 % от добавленного количества, т. е. расход на титрование превышает 12 cm^3 . При титровании разбавленных проб не должно быть израсходовано меньше 20 % добавленного объема титранта, т. е. меньше 4 cm^3 .

Одновременно проводят контрольное определение, для чего берут 100,0 cm^3 дистиллированной воды и обрабатывают ее также и в том же порядке, как и анализируемую воду.

Результат измерения перманганатной окисляемости X выражают в миллиграммах кислорода, израсходованного на окисление органических веществ, содержащихся в 1 дм³ воды, используя для расчета формулу

$$X = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot (V_1 - V_0) \cdot 7,9997 \cdot 1\,000}{V}, \quad (1)$$

где N_{KMnO_4} – нормальная концентрация перманганата калия в растворе, н; V_0 – объем раствора перманганата калия, пошедшего на титрование холостой пробы, см³; V_1 – объем раствора перманганата калия, пошедшего на титрование пробы, см³; V – объем пробы воды, взятой для анализа, см³; 7,9997 – молярная масса эквивалента кислорода, г/моль.

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений.

Способ 2

Восстановление избытка перманганата калия йодидом калия

Посуда, реактивы и оборудование:

- плоскодонные конические колбы вместимостью 250 см³;
- бюретка вместимостью 25,0 см³;
- пипетки вместимостью 20,0 см³ и 100,0 см³;
- мерные колбы вместимостью 100,0 см³ и 1000,0 см³;
- мерный цилиндр вместимостью 30 см³;
- часовое стекло (фарфоровая чашка);
- серная кислота, растворы 1 : 3 и 1 : 15;
- хлороводородная кислота, концентрированная;
- тиосульфат натрия, фиксанал;
- крахмал, х. ч.;
- перманганат калия, фиксанал или х. ч.;
- йодид калия кристаллический;
- вода дистиллированная;
- плитка электрическая.

Подготовка к анализу

Приготовление исходного 0,1000 н и рабочего 0,0100 н раствора перманганата калия

Приготовление раствора KMnO_4 проводят аналогично методике, описанной в способе 1.

Приготовление исходного 0,1000 н тиосульфата натрия

Раствор готовят из фиксанала в соответствии с инструкцией.

Приготовление исходного 0,1000 н тиосульфата натрия

Аликвотную порцию $10,0 \text{ см}^3$ 0,1 н раствора тиосульфата натрия помещают в мерную колбу вместимостью $100,0 \text{ см}^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

Приготовление исходного раствора крахмала с массовой долей 0,5 %

Навеску крахмала массой 2,5 г тщательно перемешивают с 100 см^3 горячей дистиллированной воды. Полученную смесь приливают к 400 см^3 кипящей дистиллированной воды, затем добавляют 1–2 капли хлороводородной кислоты и кипятят в течение 5 мин. После охлаждения и отстаивания в течение суток раствор фильтруют.

Выполнение работы

В коническую колбу для кипячения вместимостью 250 см^3 помещают $100,0 \text{ см}^3$ исследуемой воды или меньшее ее количество (в этом случае объем доводят до $100,0 \text{ см}^3$ дистиллированной водой), добавляют 5 см^3 раствора серной кислоты (1 : 3) и $20,0 \text{ см}^3$ 0,0100 н раствора перманганата калия. Колбу закрывают часовым стеклом. Смесь нагревают так, чтобы она закипела через 5 мин и кипятят точно 10 мин. Затем пробу охлаждают, добавляют 0,5 г йодида калия и титруют выделившийся йод 0,01 н раствором тиосульфата натрия до перехода окраски в соломенный цвет. После этого добавляют 1 см^3 раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски раствора.

Одновременно проводят контрольное определение, для чего берут $100,0 \text{ см}^3$ дистиллированной воды и обрабатывают ее так

же и в том же порядке, как и анализируемую воду. Окисляемость воды, X , мгО/дм³, рассчитывают по следующей формуле:

$$X = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot (V_1 - V_0) \cdot 7,9997 \cdot 1\,000}{V}, \quad (2)$$

где $N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – нормальная концентрация тиосульфата натрия в растворе, н; V_0 – объем раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование холостой пробы, см³; V_1 – объем раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование пробы, см³; V – объем пробы воды, взятой для анализа, см³; 7,9997 – молярная масса эквивалента кислорода, г/моль.

Лабораторная работа 2

Определение дихроматной окисляемости воды

Дихромат калия наиболее полно, по сравнению с перманганатом калия, окисляет при кипячении в сернокислой среде большинство органических веществ, присутствующих в воде. Для повышения полноты окисления некоторых веществ используется сульфат серебра или никеля.

Метод определения дихроматной окисляемости (или химического потребления кислорода) основан на окислении органических веществ, присутствующих в анализируемой воде, раствором дихромата калия в сернокислой среде при кипячении. Избыток дихромата определяют титриметрически с визуальной индикацией конечной точки титрования.

Данный метод определения окисляемости следует применять в качестве основного при анализе сточных и загрязненных вод, окисляемость которых превышает 100 мгО/дм³. Также в ряде случаев метод можно использовать и для анализа вод, окисляемость которых лежит в пределах 20–100 мгО/дм³. Для анализа более чистых вод этот метод применять нельзя. Восстановление дихромата калия в кислой среде протекает по уравнению



После кипячения раствора в течение установленного времени избыток дихромат-иона оттитровывают раствором соли Мора.

Влияние сопутствующих компонентов. Определению мешает присутствие в анализируемой пробе хлорид- и сульфид-ионов.

Отбор пробы и консервирование. Отбор пробы воды проводят аналогично отбору проб при определении перманганатной окисляемости. Пробы для определения дихроматной окисляемости консервируют добавлением 1 см³ разбавленного раствора серной кислоты (1 : 2) на 1 дм³ пробы.

Посуда, реактивы и оборудование:

- плоскодонные конические колбы вместимостью 250 см³;
- бюретка вместимостью 25,0 см³;
- пипетка вместимостью 20,0 см³;
- мерные колбы вместимостью 250,0 см³ и 1000,0 см³;
- мерный цилиндр вместимостью 30 см³;
- весы аналитические;
- серная кислота, концентрированная и раствор (1 : 2);
- фосфорная кислота, раствор (1 : 2);
- дихромат калия, х. ч.;
- соль Мора, х. ч.;
- сульфат никеля кристаллический;
- дифениламин, х. ч.;
- вода дистиллированная.

Подготовка к анализу

Приготовление исходного 0,2500 н раствора дихромата калия

Навеску $K_2Cr_2O_7$ массой 12,2578 г, высушенную при 105 °С, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000,0 см³.

Приготовление рабочего 0,0500 н раствора дихромата калия

Аликвотную часть 50,0 см³ 0,2500 н раствора дихромата калия помещают в мерную колбу вместимостью 250,0 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

Приготовление исходного 0,2500 н раствора соли Мора

Навеску $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ массой 98 г растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000,0 см³.

Прибавляют 20 см³ концентрированной серной кислоты и после охлаждения доводят объем до 1 дм³ дистиллированной водой. Стандартизацию раствора соли Мора проводят по дихромату калия.

Приготовление рабочего 0,05 н раствора соли Мора

Аликвотную часть 50,0 см³ 0,2500 н раствора соли Мора помещают в мерную колбу вместимостью 250,0 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

Приготовление раствора дифениламина

Навеску дифениламина массой 0,5 или 1 г смачивают 3–5 см³ дистиллированной воды и растворяют в 100 см³ концентрированной серной кислоты при перемешивании.

Выполнение работы

В коническую колбу для кипячения вместимостью 250 см³ помещают 20,0 см³ исследуемой воды или меньший ее объем, доведенный дистиллированной водой до 20,0 см³. К раствору добавляют 10,0 см³ 0,0500 н раствора дихромата калия и 0,4 г сульфата никеля. Смесь перемешивают и к ней осторожно приливают 25 см³ раствора серной кислоты (1 : 2). Колбу закрывают часовым стеклом. Смесь нагревают и кипятят 30 мин.

После охлаждения пробы добавляют 5 см³ раствора фосфорной кислоты (1 : 2), 3–4 капли раствора дифениламина. Избыток непрореагировавшего дихромата калия оттитровывают раствором соли Мора соответствующей концентрации до перехода окраски из темно-синей в зеленую.

Аналогично проводят холостой опыт, заменив образец пробы 20 см³ дистиллированной воды.

Дихроматную окисляемость воды X , мгО/дм³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{N_{\text{Fe}^{2+}} \cdot (V_0 - V_1) \cdot 7,9997 \cdot 1\,000}{V}, \quad (3)$$

где $N_{\text{Fe}^{2+}}$ – нормальная концентрация соли Мора в растворе, н; V_0 – объем раствора соли Мора, пошедшего на титрование холостой пробы, см³; V_1 – объем раствора соли Мора, пошедшего на титрова-

ние пробы, см³; V – объем пробы воды, взятой для анализа, см³; 7,9997 – молярная масса эквивалента кислорода, г/моль.

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений.

Лабораторная работа 3

Определение тяжелых металлов в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии

Измерение массовой концентрации ионов тяжелых металлов (цинка, меди, свинца и кадмия) выполняют методом инверсионной вольтамперометрии, основанным на концентрировании определяемого металла в виде амальгамы на поверхности рабочего амальгамного электрода в результате предварительного электролиза анализируемого раствора с последующей регистрацией величины максимального тока растворения осадка.

Величина аналитического сигнала, регистрируемого при электро растворении осадка, прямо пропорциональна концентрации определяемого иона в растворе. Массовую концентрацию иона в растворе определяют методом добавок.

Влияние сопутствующих компонентов. Определению мешают большие концентрации элементов, которые восстанавливаются при более положительных потенциалах, чем определяемые металлы. Определению мешают также анионы, связывающие определяемые металлы в неактивные комплексы, например цианиды.

Отбор пробы и консервирование. Отбор пробы воды производится после пропускания воды в течение 15 мин при полностью открытом кране. Перед отбором пробы сосуд не менее двух раз ополаскивают водой, подлежащей анализу. Пробы с малым содержанием ионов металлов, если они не содержат цианидов, консервируют добавлением 1 см³ концентрированной серной кислоты на 1 дм³ воды.

Посуда, реактивы и оборудование:

- пипетки или дозаторы вместимостью 0,1; 1,0; 5,0; 10,0 см³;
- мерные колбы вместимостью 25,0; 50,0; 100,0 см³;
- стандартные образцы состава водных растворов ионов цинка, меди, свинца, кадмия с аттестованным значением массовой концентрации элемента от 0,1 до 1,0 мг/см³ и границами относительной погрешности аттестованного значения (при $P = 0,95$) не более $\pm 1 \%$;
- нитрат ртути (I), насыщенный раствор;
- вода деионизованная;
- муравьиная кислота концентрированная;
- анализатор вольтамперометрический TA-Lab (рис. 1);
- амальгамные рабочие электроды;
- хлорсеребряные электроды.

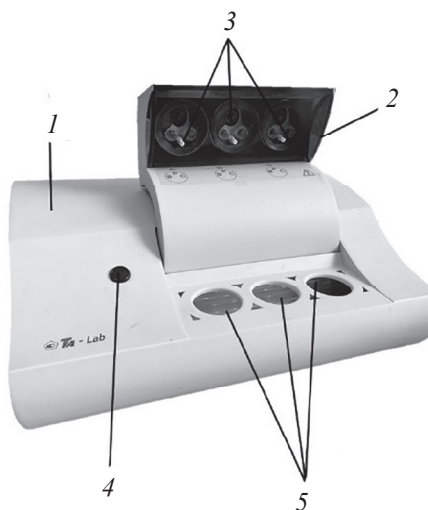


Рис. 1. Анализатор TA-Lab:

- 1 – корпус; 2 – подъемный кронштейн; 3 – гнезда для крепления электродов;
4 – кнопка управления подъемом кронштейна;
5 – гнезда для установки стаканчиков с анализируемым раствором

Выполнение работы

Выбор программы анализа

С помощью команды «Параметры измерений/Загрузить» выбирают из каталога методику «Определение ТМ в воде». Нажимают «ОК».

Подготовка рабочего амальгамного электрода (АмЭ)

Поднимают крышку анализатора и подключают электроды в соответствующие гнезда ячейки «А»: хлорсеребряный электрод для амальгамирования (ХСЭАм) – в гнездо С, а амальгамный рабочий электрод (АмЭ) – в гнездо Р. Электроды вкручивают в гнезда с помощью электродных колпачков по часовой стрелке до упора.

В ячейку «А» устанавливают стаканчик с 10 см³ деионизованной воды, опускают крышку анализатора. Нажимают кнопку «Отмывка», через 3–5 с повторно нажимают кнопку «Отмывка». Поднимают крышку анализатора.

Стаканчик с деионизованной водой заменяют на бюкс с насыщенным раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Выполняют команду «Подготовка». Устанавливают параметры подготовки электрода в соответствии с рис. 2. В появившейся на экране таблице должна быть отмечена ячейка «А»; выделен пункт «Ток»; установлено значение тока накопления 1,5 мА; установлено время 240 с; значение вибрации 0. Опускают крышку анализатора.

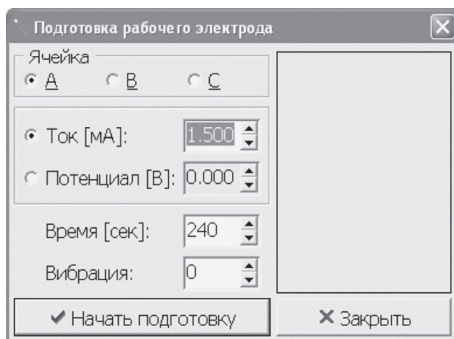


Рис. 2. Параметры подготовки амальгамного электрода

Нажимают кнопку **«Начать подготовку»**. При этом в окне состояния процесса подготовки появится текущее значение тока накопления и оставшееся время подготовки. После окончания процесса накопления нажимают **«Заккрыть»**. Поднимают крышку анализатора.

Бюкс с раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ заменяют на стаканчик с 10 см³ деионизованной воды. Опускают крышку анализатора. Нажимают кнопку **«Отмывка»**, через 3–5 с повторно нажимают кнопку **«Отмывка»**. Поднимают крышку анализатора.

Подготовленный к работе амальгамный электрод (АмЭ) с помощью электродного колпачка выкручивают против часовой стрелки из соответствующего гнезда анализатора и протирают рабочую поверхность фильтровальной бумагой.

Повторяют операции амальгамирования для второго и третьего рабочих электродов (АмЭ). Хлорсеребряный электрод (ХСЭАм) с помощью электродного колпачка выкручивают против часовой стрелки из соответствующего гнезда анализатора.

ВНИМАНИЕ! Данный электрод (ХСЭАм) используют только для накопления ртути.

Отмывка стаканчиков и электродов

Поднимают крышку анализатора и подключают электроды в соответствующие гнезда ячеек «А», «В» и «С»: хлорсеребряный электрод сравнения (Ср) – в гнездо **С**, вспомогательный (Всп) – в гнездо **В**, амальгамные (АмЭ) – в гнездо **А**. Электроды вкручивают в гнезда с помощью электродных колпачков по часовой стрелке до упора.

Устанавливают в анализатор стаканчики с 10 см³ деионизованной воды. Опускают крышку. Нажимают кнопку **«Отмывка»**. Проводят отмывку электрохимических ячеек в течение 60 с. После окончания отмывки поднимают крышку анализатора и выливают содержимое стаканчиков в слив для ртутьсодержащих отходов.

Отмывку электрохимических ячеек проводят 2–3 раза по 60 с, меняя деионизованную воду в стаканчиках. После окончания отмывки содержимое стаканчиков выливают.

Анализ фонового раствора

Выполняют команду «Фон/Начать измерение».

В стаканчики вносят фоновый раствор, состав которого указан в верхней части высвеченной на экране таблицы: 10 см^3 деионизованной воды и $0,2\text{ см}^3$ концентрированной муравьиной кислоты.

В нижней части таблицы в подготовительных этапах должно быть установлено: время этапа «Подготовка» – 300 с; время этапа «Накопление» – 60 с.

Поднимают крышку анализатора. Стаканчики с полученным фоновым раствором устанавливают в анализатор. Опускают крышку анализатора. Нажимают кнопку «ОК».

Устанавливают масштаб оси тока $10:1 - 20:1$, нажав на правую часть кнопки масштабирования, отмеченную треугольником. В появившемся меню выбирают нужный масштаб.

После регистрации 2–3 воспроизводимых вольтамперограмм фона прекращают измерение на этапе «Очистка» или «Растворение».

Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае измерение фона необходимо повторить.

Усредняют полученные вольтамперограммы. Для этого выполняют команду «Фон». В появившемся меню отмечают пункт «Средняя вольтамперограмма». При этом в каждом окне появится усредненная вольтамперограмма фона с проведенным остаточным током. При необходимости следует поправить автоматическую разметку вольтамперограмм фона с помощью маркеров.

Поднимают крышку анализатора.

Анализ проб природных или питьевых вод

Содержимое стаканчиков выливают, вносят $10,0\text{ см}^3$ пробы, добавляя $0,2\text{ см}^3$ концентрированной муравьиной кислоты. Стаканчики устанавливают в анализатор. Опускают крышку анализатора.

Выполняют команду «Проба/Начать измерение».

В верхней части появившейся на экране таблицы выбирают: **вид проб** – без минерализации; **размерность** – $\text{мг}/\text{дм}^3$. Вводят параметры пробы: объем пробы, добавленный в каждый стаканчик (10 см^3).

Параметры пробы можно вносить только в ячейку **«А»**. Для переноса этих параметров в ячейки **«В»** и **«С»** следует отметить пункт **«Все как для ячейки А»**.

В нижней части таблицы в подготовительных этапах должно быть установлено: время этапа **«Подготовка»** – 300 с; время этапа **«Накопление»** – 60 с.

Нажимают кнопку **«ОК»** и проводят регистрацию вольтамперограмм пробы в масштабе 10 : 1 – 20 : 1.

Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае измерение пробы необходимо повторить.

Усредняют полученные вольтамперограммы. Для этого выполняют команду **«Проба»**. В появившемся меню отмечают пункт **«Средняя вольтамперограмма»**. При этом в каждом окне появится усредненная вольтамперограмма пробы с проведенным остаточным током. При необходимости следует поправить автоматическую разметку вольтамперограмм фона с помощью маркеров.

Выполняют команду **«Добавка/Начать измерение»**.

В верхней части появившейся на экране таблицы указаны параметры рекомендуемых добавок аттестованных смесей Zn, Cd, Pd, Cu; в середине таблицы должен быть отмечен галочкой пункт **«Расчет по средним»**.

В нижней части таблицы в подготовительных этапах устанавливают: время этапа **«Подготовка»** – 30 с; время этапа **«Накопление»** – такое же, как при записи серии **«Проба»** (пункт неактивен).

Поднимают крышку анализатора. Вносят рекомендуемые добавки аттестованных смесей Zn, Cd, Pb, Cu в каждую ячейку. Опускают крышку анализатора.

Нажимают кнопку **«ОК»** и проводят регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой в масштабе 10 : 1 – 20 : 1.

Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае измерение пробы с добавкой необходимо повторить.

Усредняют полученные вольтамперограммы. Для этого выполняют команду **«Добавка»**. В появившемся меню отмечают пункт

«Средняя вольтамперограмма». При этом в каждом окне появится усредненная вольтамперограмма пробы с проведенным остаточным током.

Проводят регистрацию вольтамперограмм проб воды с двойной добавкой определяемых металлов.

Сохраняют результаты измерений в архив. Для этого выполняют команду «**Архив/Сохранить в архив**». В появившемся окне указывают название пробы и имя файла и нажимают кнопку «ОК».

В меню «Вид» выбирают «Режим просмотра отчетов» и сохраняют результаты измерений высот и площадей пиков в файл *.rtf.

После проведения анализа стаканчики и электроды промывают деионизованной водой в соответствии с пунктом «Отмывка стаканчиков и электродов».

Обработка результатов

Сохраняют данные о высотах и площадях пиков на вольтамперограммах фона, пробы, а также пробы с 1-й и 2-й добавками определяемых элементов для каждой ячейки.

Определяют массовые концентрации ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} в пробе воды графическим и расчетным методами.

Строят графики прямолинейной зависимости высоты (или площади) пика на вольтамперограмме от величины массовой концентрации элемента, добавленного в пробу. Находят искомую концентрацию элемента в пробе воды как точку пересечения полученной прямой с осью абсцисс.

Рассчитывают массовую концентрацию элемента в пробе воды X , мг/дм³, по формуле

$$X = \frac{I_{\pi} \cdot C_{\text{д}} \cdot V_{\text{д}}}{(I_{\text{д}} - I_{\pi}) \cdot V_{\pi}}, \quad (4)$$

где I_{π} – высота (площадь) пика элемента на вольтамперограмме пробы; $C_{\text{д}}$ – массовая концентрация аттестованной смеси элемента, из которой делают добавку в ячейку, мг/дм³; $V_{\text{д}}$ – объем добавки аттестованной смеси в ячейку, см³; $I_{\text{д}}$ – высота (площадь) пика элемента на вольтамперограмме пробы с добавкой; V_{π} – объем пробы, добавленный в ячейку анализатора, см³.

Лабораторная работа 4

Определение сульфат-ионов в природных водах комплексометрическим титрованием

Важнейшим компонентом химического состава природных вод являются сульфат-ионы. Значительное количество сульфатов поступает в водные объекты за счет растворения серосодержащих минералов, в процессе отмирания организмов, в процессе окисления веществ растительного и животного происхождения, а также с промышленными сточными водами.

Содержание сульфатов в природных водах нормируется. Предельно допустимая концентрация для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 500 мг/дм³ [26].

Определение сульфат-ионов основано на их количественном осаждении раствором хлорида бария, взятым в избытке. Непрореагировавший хлорид бария затем оттитровывают стандартным раствором ЭДТА в аммиачной среде в присутствии индикатора эриохрома черного Т. Контрастный переход окраски наблюдается только при наличии в растворе ионов магния. С этой целью в раствор хлорида бария вводится соль магния.

Влияние сопутствующих компонентов. Определению мешают карбонаты, влияние которых устраняют добавлением в ходе анализа хлороводородной кислоты до $\text{pH} < 2$. Мешающее влияние взвешенных и коллоидных частиц устраняют фильтрованием пробы.

Посуда, реактивы и оборудование:

- колбы мерные вместимостью 100,0 см³ и 250,0 см³;
- пипетки вместимостью 20,0 см³ и 100,0 см³;
- бюретка вместимостью 25,0 см³;
- колбы конические вместимостью 300 см³;
- цилиндры мерные вместимостью 25 см³ и 100 см³;
- ЭДТА, фиксанал или х. ч.;
- хлорид бария, х. ч.;

- хлорид магния, х. ч.;
- аммиачный буферный раствор, pH 9–10;
- раствор аммиака (1 : 1);
- дистиллированная вода;
- хлороводородная кислота концентрированная;
- раствор хлороводородной кислоты (1 : 1);
- цинк, гранулы, х. ч.;
- эриохром черный Т (смесь с NaCl 1 : 100 по массе);
- универсальная индикаторная бумага;
- индикаторная бумага «конго»;
- бумажный фильтр «синяя лента»;
- плитка электрическая;
- весы аналитические.

Подготовка к анализу

Приготовление раствора хлорида бария, содержащего хлорид магния

Навески $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,5 г и $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 0,1 г растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 250,0 см³.

Приготовление и стандартизация раствора ЭДТА

0,0100 моль/дм³ раствор реагента готовят из фиксанала, либо навеску ЭДТА массой 0,8405 г (0,9306 г – для дигидрата), взвешенную на аналитических весах, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 250,0 см³.

Концентрацию приготовленного раствора устанавливают по металлическому цинку. Для этого небольшую гранулу цинка массой 0,2–0,3 г взвешивают точно на аналитических весах, помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см³ и растворяют в 10 см³ раствора хлороводородной кислоты (1 : 1), после чего раствор разбавляют до метки дистиллированной водой.

В коническую колбу вместимостью 300 см³ помещают аликвотную часть приготовленного раствора цинка 2,0 см³, нейтрализуют раствором аммиака (1 : 1) по индикаторной бумаге «конго», разбавляют водой до 100 см³, добавляют 10 см³ аммиачного бу-

ферного раствора, 0,1–0,2 г сухой индикаторной смеси эриохрома черного Т и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски из винно-красной в сине-зеленую. Рассчитывают концентрацию ЭДТА по формуле

$$C_{\text{ЭДТА}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}} \cdot V_{\text{ЭДТА}}} \cdot \frac{V_{\text{ал}}}{V_{\text{к}}}, \quad (5)$$

где $C_{\text{ЭДТА}}$ – концентрация ЭДТА в растворе, моль/дм³; m_{Zn} – масса цинка, г; M_{Zn} – молярная масса цинка, г/моль; $V_{\text{ЭДТА}}$ – объем раствора ЭДТА, затраченного на титрование, дм³; $V_{\text{ал}}$ – объем аликвотной порции раствора цинка, взятой для титрования, дм³; $V_{\text{к}}$ – объем приготовленного раствора цинка, дм³.

Стандартизацию проводят не менее двух раз. Результаты считают приемлемыми, если расхождение между затраченными объемами титранта не превышает 0,1 см³.

Выполнение работы

Анализ проводят в конической колбе вместимостью 300 см³. К анализируемой пробе воды объемом 100,0 см³ добавляют 4–5 капель концентрированной хлороводородной кислоты до значения pH < 2 (контроль ведут по универсальной индикаторной бумаге), нагревают раствор до кипения и кипятят 2–3 мин для удаления карбонатов. Добавляют к пробе 20,0 см³ раствора хлорида бария, перемешивают, нагревают и кипятят еще 10 мин. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и фильтруют через воронку с бумажным фильтром «синяя лента».

Фильтрование проводят методом декантации: раствор над осадком сливают на бумажный фильтр. Фильтрат собирают в чистую коническую колбу вместимостью 300 см³. Оставшийся в колбе осадок промывают несколько раз горячей дистиллированной водой (осадок на стенках не счищают), раствор над осадком фильтруют через тот же фильтр.

К фильтрату добавляют 5 см³ раствора аммиака (1 : 1), 10 см³ аммиачного буферного раствора и небольшое количество индикатора эриохрома черного Т до получения интенсивной красно-

фиолетовой окраски раствора. Титруют пробу стандартным раствором ЭДТА до перехода окраски в чисто синюю или сине-зеленую.

Обратите внимание, что изменение окраски раствора происходит не мгновенно. Вблизи точки конца титрования следует приливать титрант порциями по 1–2 капли и выждать 10–15 с, тщательно перемешивая раствор.

Анализ проводят не менее двух раз. Фиксируют объем титранта V_1 , см³.

Для проведения холостого опыта аналогичные операции проводят со 100 см³ дистиллированной воды вместо анализируемой. Записывают значение объема титранта V_2 , см³.

Для определения суммарного содержания ионов металлов к анализируемой пробе воды объемом 100,0 см³ добавляют 10 см³ аммиачного буферного раствора и небольшое количество индикатора эриохрома черного Т до получения интенсивной красно-фиолетовой окраски раствора. Титруют пробу стандартным раствором ЭДТА до перехода окраски в чисто синюю или сине-зеленую. Записывают значение объема титранта V_3 , см³.

По полученным данным рассчитывают массовую концентрацию сульфат-ионов в анализируемой пробе $C_{m(\text{SO}_4^{2-})}$, мг/дм³:

$$C_{m(\text{SO}_4^{2-})} = \frac{[(V_2 + V_3) - V_1] \cdot C_{\text{ЭДТА}} \cdot M_{\text{SO}_4^{2-}}}{V_{\text{пробы}}} \cdot 1000, \quad (6)$$

где $M_{\text{SO}_4^{2-}}$ – молярная масса сульфат-иона, г/моль.

Лабораторная работа 5

Турбидиметрическое определение сульфат-иона в природных водах

Турбидиметрический метод анализа основан на измерении интенсивности излучения, прошедшего через образец, содержащий взвешенные частицы. Интенсивность светового потока описывается выражением, аналогичным уравнению Бугера – Ламберта – Бера.

Измерения можно проводить с помощью фотоэлектроколориметров или спектрофотометров.

Турбидиметрический метод анализа характеризуется высокой чувствительностью и позволяет проводить анализ соединений, для которых не наблюдается цветных реакций. К недостаткам метода относится несколько бóльшая погрешность определения по сравнению с фотометрическим методом анализа, что связано со сложностями получения суспензий с воспроизводимыми свойствами.

Определение сульфат-иона основано на его осаждении в виде сульфата бария в присутствии желатина в качестве стабилизатора суспензии и измерении интенсивности света, прошедшего через мутную среду.

Влияние сопутствующих компонентов. Влияние сопутствующих компонентов описано в лабораторной работе 4 «Определение сульфат-ионов в природных водах комплексонометрическим титрованием».

Посуда, реактивы и оборудование:

- мерные колбы вместимостью 50,0 см³;
- пипетка вместимостью 20,0 см³;
- цилиндры мерные вместимостью 10 см³;
- бюретка вместимостью 25,0 см³;
- хлорид бария, насыщенный раствор;
- хлороводородная кислота, концентрированная;
- серная кислота, 0,0025 моль/дм³ раствор;
- желатин, раствор с массовой долей 0,5 %, свежеприготовленный;
- кварцевые кюветы, $l = 5$ см;
- спектрофотометр «UNICO 2800».

Выполнение работы

Построение градуировочного графика

Готовят серию растворов следующим образом: в мерные колбы вместимостью 50,0 см³ помещают по 2 см³ насыщенного раствора хлорида бария, небольшое количество воды, 5 капель хлоро-

водородной кислоты и 2 см³ желатина и при перемешивании вводят раствор серной кислоты: 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 15,0 и 20,0 см³. ***Каждый из растворов готовят за 5 мин до начала измерений.*** Содержимое каждой колбы доводят до метки водой, перемешивают и ровно через 5 мин после приготовления измеряют оптическую плотность полученных растворов относительно раствора сравнения (*содержит все компоненты, кроме определяемого*) при длине волны 400 нм. По полученным данным строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – концентрация сульфат-ионов, мг/дм³».

Определение содержания сульфат-ионов

В мерную колбу вместимостью 50,0 см³ вносят 2 см³ насыщенного раствора хлорида бария, небольшое количество дистиллированной воды, 5 капель хлороводородной кислоты, 2 см³ желатина и 5,0 см³ анализируемой пробы воды. Доводят раствор до метки дистиллированной водой и ровно через 5 мин проводят измерение оптической плотности. Массовую концентрацию сульфат-ионов (мг/дм³) в анализируемой пробе определяют по градуировочному графику.

Лабораторная работа 6

Броматометрическое определение фенола и его производных

Фенол и его производные могут образовываться в природных водах в результате естественных процессов метаболизма водных организмов или при биохимическом распаде органических веществ. Одним из источников поступления различных фенолов в водные объекты являются сточные воды многих видов промышленности. Фенолы являются достаточно неустойчивыми веществами, они сравнительно легко окисляются, при этом могут образоваться соединения более токсичные, чем сами фенолы. В водах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования предельно допустимая концентрация фенола составляет 0,001 мг/дм³ [27].

Определение фенола основано на введении в анализируемый раствор избыточного количества бромид-броматной смеси, которая в кислой среде способна выделять бром по реакции



Образующийся при этом бром взаимодействует с фенолом (или его производными) в соответствии с уравнением



Для определения конечной точки титрования к полученному таким образом раствору добавляют раствор йодида калия, выделившийся при этом йод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия.

Посуда, реактивы и оборудование:

- коническая колба вместимостью 300 см³;
- колба мерная вместимостью 1000,0 см³;
- бюретка вместимостью 25,0 см³;
- пипетки вместимостью 10,0; 20,0 и 100,0 см³;
- мерные цилиндры вместимостью 10 и 25 см³;
- тиосульфат натрия, раствор с нормальной концентрацией 0,0200 н;
- дихромат калия, раствор с нормальной концентрацией 0,0200 н;
- йодид калия, х. ч.;
- йодид калия, раствор с массовой долей 10 %;
- бромат калия, х. ч.;
- бромид калия, х. ч.;
- серная кислота, раствор с концентрацией 3 моль/дм³;
- крахмал, раствор с массовой долей 0,5 %, свежеприготовленный;
- фарфоровая чашка (часовое стекло);
- весы аналитические.

Подготовка к анализу

Приготовление 0,0200 н бромид-броматной смеси

Бромат калия высушивают при 180 °С в течение 1–2 ч. Навеску массой 0,5568 г растворяют в дистиллированной воде, добав-

ляют 4 г бромида калия и после растворения соли разбавляют раствор до 1000,0 см³.

Стандартизация раствора тиосульфата натрия

В коническую колбу для титрования отбирают аликвотную порцию 10,0 см³ стандартного раствора дихромата калия. Добавляют 15 см³ серной кислоты и 10 см³ раствора йодида калия. Колбу закрывают фарфоровой чашкой и помещают в темное место на 3–5 мин. Затем снимают чашку, ополаскивают ее дистиллированной водой, промывную жидкость собирают в ту же колбу и титруют без индикатора раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски, после чего добавляют 2–3 см³ раствора крахмала и продолжают титровать до перехода сине-фиолетовой окраски в бледно-зеленую (почти бесцветную) от одной капли титранта.

Обратите внимание, что изменение окраски раствора происходит не мгновенно. Вблизи точки конца титрования следует приливать тиосульфат натрия по 1–2 капли и выжидать 5–10 с, тщательно перемешивая раствор.

Стандартизацию проводят не менее двух раз. По результатам титрования рассчитывают точную концентрацию раствора тиосульфата натрия, используя закон эквивалентов.

Выполнение работы

В коническую колбу для титрования вносят 100,0 см³ анализируемой пробы воды, добавляют 20,0 см³ бромид-броматной смеси, 10 см³ раствора серной кислоты, затем закрывают колбу пробкой и оставляют в темном месте на 30 мин. Взвешивают 1 г йодида калия и вносят в колбу, которую снова закрывают пробкой, и оставляют еще на 5 мин. Выделившийся йод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтой окраски раствора, затем добавляют 2–3 см³ раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения сине-фиолетовой окраски раствора. Определение проводят не менее двух раз.

Одновременно проводят контрольное определение. Для этого в чистые конические колбы вносят дистиллированную воду в том же объеме, что и объем анализируемого раствора, 20,0 см³ бромид-броматной смеси, 10 см³ раствора серной кислоты, затем закрывают

колбу пробкой и оставляют на 30 мин в темном месте. Добавляют 1 г йодида калия, закрывают колбу пробкой и через 5 мин оттитровывают выделившийся йод раствором тиосульфата натрия, используя в качестве индикатора раствор крахмала. Определение проводят не менее двух раз.

По полученным данным рассчитывают массовую концентрацию фенола (в мг/дм³) в пробе.

Лабораторная работа 7

Определение фенола в природных водах методом люминесценции

Определение содержания фенола и его производных в природных водах может осуществляться методом люминесцентного анализа, который основан на измерении интенсивности флуоресценции. На чувствительность флуориметрических измерений оказывают влияние посторонние вещества, вследствие этого посуда для анализа должна быть чистой. Минимальная концентрация фенолов, которую можно определить данным методом, составляет 0,0005 мг/дм³, при концентрациях выше 1 мг/дм³ пробу следует предварительно разбавлять.

Отбор пробы и консервирование. Отбор проб проводят в стеклянные бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой пробой. Для хранения и транспортировки проб используются сосуды из фторопласта или полиэтилена. Анализ необходимо провести в течение 8 ч с момента отбора пробы. При необходимости консервирования пробу подкисляют раствором фосфорной кислоты до pH 4 (контроль по универсальной индикаторной бумаге) и добавляют раствор сульфата меди (II) из расчета 5 см³ на 1 дм³ пробы. Срок хранения законсервированной пробы – не более 3 суток.

Посуда, реактивы и оборудование:

- мерные колбы вместимостью 50,0 см³;
- пипетки вместимостью 5,0 и 10,0 см³;

- фенол, раствор с концентрацией 200 мг/дм³;
- азотная кислота, раствор 1 : 1;
- деионизованная вода;
- анализатор жидкости «Флюорат-02-Панорама»;
- спектрофотометр «Unico 2800»;
- кварцевые кюветы, $l = 1$ см.

Выполнение работы

Перед работой проводят тщательное мытье посуды, так как многие неорганические вещества являются тушителями люминесценции. Для этого каждую колбу ополаскивают раствором азотной кислоты (1 : 1), а затем деионизованной водой. Аналогично промывают пипетки. Для приготовления растворов используют только деионизованную воду.

Построение градуировочного графика и спектров поглощения

Готовят серию растворов с концентрациями 0,025; 0,050; 0,1; 0,2; 0,4; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 мг/дм³ путем последовательного разбавления исходного раствора фенола.

Снимают спектр поглощения раствора фенола с концентрацией 50 мг/дм³ на спектрофотометре «Unico 2800» в диапазоне длин волн 200–500 нм, с шагом 5 нм (кварцевая кювета, $l = 1$ см). Выбирают длину волны, соответствующую максимуму поглощения.

Включают анализатор «Флюорат-02-Панорама» следующим образом:

- включают сетевой фильтр с подключенным в него штепселем прибора, *проверяют, что кюветное отделение пустое*. Нажимают тумблер включения на приборе;
- нажимают последовательность клавиш: **C1# A100# F91# И**;
- через 10–15 мин (время прогрева прибора) нажимают клавишу **0**. Загружают компьютер и запускают программу «Panorama Pro». Необходимо убедиться, что соединение с прибором установлено.

Для дальнейших измерений жидкую пробу вносят в чистую четырехстороннюю кварцевую кювету, которую помещают в кюветное отделение вертикально, легким нажатием до упора.

Проводят регистрацию спектров флуоресценции фенола в диапазоне длин волн 480–690 нм:

- в пункте меню «Измерения программы “Panorama Pro”» выбирают тип измерений **«Спектральные»**;

- в открывшемся окне выбирают тип сканирования **«По регистрации»**, задают длину волны возбуждения флуоресценции и интервал длин волн регистрации, включают полную коррекцию флуориметрического сигнала, устанавливают низкую чувствительность фотоэлектронного умножителя;

- в кювету помещают исследуемый раствор, кювету вставляют в кюветное отделение и запускают сканирование, нажав клавишу «►»;

- после окончания сканирования сохраняют спектр в формате Excel: *Файл → Экспортировать в... → Excel*. Затем кликают правой кнопкой мыши на спектре и в открывшемся меню выбирают *Копировать → Для обработки*;

- переходят на вкладку **«Обработка»** и в поле графика, кликнув правой кнопкой мыши, выбирают *Обработка → Вставить*;

- нажимают кнопку **«Поиск пиков»** и в открывшейся таблице выбирают длину волны, при которой интенсивность флуоресценции максимальна.

Измерения проводят для всех растворов серии. Полученные зависимости экспортируют в MS Excel в виде таблиц. Строят градуировочный график, находят области линейности.

Определение фенола в анализируемой пробе

Определяют содержание фенола в анализируемых пробах воды. Производят нормализацию спектров поглощения и люминесценции раствора фенола с концентрацией 50 мг/дм³ в программах MS Excel или Origin, делают выводы о соответствии спектра фенола правилу Левшина.

Лабораторная работа 8

Определение общей концентрации катионов в воде с помощью ионообменной хроматографии

При взаимодействии ионов металлов, содержащихся в воде, с катионитами в H^+ -форме протекает реакция ионообменного взаимодействия, которая сопровождается выделением ионов водорода. Выделившиеся ионы водорода титруют стандартным раствором щелочи с индикатором метиловым оранжевым.

Данный метод определения подходит для определения общего содержания слабо гидролизующихся катионов, например, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и др.

Посуда, реактивы и оборудование:

- мерная колба вместимостью 100,0 см³;
- пипетка вместимостью 20,0 см³;
- бюретка вместимостью 25,0 см³;
- конические колбы вместимостью 250 и 500 см³
- мерный цилиндр вместимостью 200 см³;
- часовое стекло;
- стеклянная палочка;
- дистиллированная вода;
- хлороводородная кислота, раствор с концентрацией 2 моль/дм³;
- гидроксид натрия, х. ч.;
- янтарная кислота, х. ч.;
- фенолфталеин, спиртовой раствор с массовой долей 0,1 %;
- гексацианоферрат (II) калия, раствор с массовой долей 0,1 %;
- метиловый оранжевый, раствор с массовой долей 0,1 %;
- катионит КУ-2;
- весы аналитические и технические.

Подготовка к анализу

Стандартизация раствора гидроксида натрия методом отдельных навесок

Для получения 0,1 моль/дм³ раствора навеску гидроксида натрия массой около 3 г растворяют в конической колбе вместимостью

500 см³. Для приготовления данного раствора гидроксид натрия берут в количестве, несколько превышающем (обычно в 1,5 раза) необходимое для приготовления 0,1 моль/дм³ раствора, поскольку гидроксид натрия всегда содержит неопределенное количество воды и карбоната. Навеску переносят в коническую колбу, быстро ополаскивают 2 раза 20–40 см³ дистиллированной воды, которые отбрасывают. Оставшийся гидроксид натрия полностью растворяют в воде, доводят объем приблизительно до 500 см³ и, плотно закрыв колбу пробкой, тщательно перемешивают.

Затем взвешивают на аналитических весах навеску янтарной кислоты, необходимую для одного титрования с учетом затраты примерно 10 см³ раствора титранта – гидроксида натрия. Навеску янтарной кислоты количественно переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 250 см³, растворяют в небольшом количестве воды (40–50 см³), добавляют 2–3 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до перехода окраски раствора из бесцветной в бледно-розовую, устойчивую в течение 30 с. Фиксируют объем титранта, пошедший на титрование, затем рассчитывают концентрацию раствора гидроксида натрия. Титрование повторяют не менее трех раз. Результаты считают приемлемыми, если разница между объемами титранта не превышает 0,1 см³.

Выполнение работы

Подготовка катионита КУ-2 к работе и перевод его в H⁺-форму

В стакан помещают 10 г катионита КУ-2 в воздушно-сухом состоянии, заливают дистиллированной водой и оставляют на 30 мин для набухания. Далее катионит отмывают от пыли путем промывания декантацией дистиллированной водой. Затем набухший катионит переносят в бюретку вместимостью 25,0 см³ со стеклянным краном, на дно которой помещена стеклянная вата слоем высотой 1 см и налита дистиллированная вода на 1/3 высоты бюретки. При попадании в колонку пузырьков воздуха катионит взрывают с помощью стеклянной палочки.

Для перевода катионита в H^+ -форму через колонку пропускают 200 см^3 2 моль/дм^3 раствора хлороводородной кислоты со скоростью $10\text{ см}^3/\text{мин}$ (примерно 4–5 капель в 1 с). Окончание промывания обычно устанавливают по отсутствию ионов железа (III) в выходящей из колонки жидкости. Для этого отбирают на часовое стекло 2 капли раствора из колонки и добавляют к ним 2 капли раствора гексацианоферрата (II) калия. Если в растворе, выходящем из колонки, присутствуют ионы железа (III), то раствор окрашивается в синий цвет.

После окончания пропускания кислоты жидкость в колонке опускают до верхнего слоя катионита и промывают его 200 см^3 дистиллированной воды со скоростью $10\text{ см}^3/\text{мин}$ до нейтральной реакции по метиловому оранжевому, т. е. до желтого цвета.

Определение общей концентрации катионов в анализируемой пробе воды

$20,0\text{ см}^3$ анализируемой пробы воды переносят в колонку с катионитом, находящимся в H^+ -форме. Затем пробу пропускают через колонку со скоростью $1\text{--}2\text{ см}^3/\text{мин}$ (1 капля в 1 с). Вытекающий из колонки раствор собирают в коническую колбу.

Затем через катионит с той же скоростью пропускают $20\text{--}30\text{ см}^3$ дистиллированной воды, наливая ее отдельными порциями по $5\text{--}10\text{ см}^3$. Новую порцию наливают после того, как жидкость в колонке достигнет поверхности катионита. Затем через колонку пропускают еще около $70\text{--}80\text{ см}^3$ дистиллированной воды со скоростью $8\text{--}10\text{ см}^3/\text{мин}$ (4–5 капель в 1 с). Полноту вымывания выделившейся кислоты проверяют по метиловому оранжевому, отбирая на часовое стекло несколько капель вытекающей из колонки жидкости и добавляя туда 1–2 капли индикатора. Желтая окраска индикатора свидетельствует о полном вымывании кислоты.

Содержимое конической колбы титруют стандартным раствором гидроксида натрия, используя в качестве индикатора метиловый оранжевый. По результатам титрования рассчитывают концентрацию ионов металлов в пробе.

Раздел 2

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПОЧВ

Пробоотбор и пробоподготовка

Получение водной вытяжки почв. Отобранную пробу почвы предварительно доводят до воздушно-сухого состояния, измельчают в фарфоровой ступке с помощью пестика, просеивают через сито с отверстиями диаметром 1–2 мм и хранят до получения вытяжки в пакетах или коробках.

Для получения водной вытяжки пробу почвы массой 30 г помещают в коническую колбу. К пробе приливают цилиндром 150 см³ деионизованной (или свободной от углекислого газа дистиллированной) воды, закрывают колбу пробкой. Полученную таким образом суспензию перемешивают в течение 3 мин, затем оставляют на 5 мин для отстаивания.

Далее разделяют фазы фильтрованием. Для этого в воронку помещают двойной складчатый фильтр. В самом начале фильтрования переносят на фильтр как можно большее количество почвы. Суспензию направляют на боковую стенку воронки, чтобы не порвать фильтр. Первую порцию фильтрата объемом около 10 см³ отбрасывают, оставшийся фильтрат собирают в чистую сухую емкость. Если фильтрат мутный, его фильтруют еще раз.

Определение легкорастворимых солей в составе почв. Засоленными считаются почвы, содержащие легкорастворимые соли в количествах, отрицательно влияющих на развитие растений-негалофитов. В свою очередь легкорастворимыми являются соли, растворимость которых составляет более 10 г в 100 г воды при комнатной температуре. К легкорастворимым относятся нитраты и нитриты щелочных и щелочноземельных металлов, хлориды и сульфаты щелочных металлов и магния, хлориды кальция, карбонаты и гидрокарбонаты щелочных металлов. Легкораство-

римые соли увеличивают давление почвенной влаги, что приводит к снижению ее доступности для растений, могут нарушать нормальное соотношение элементов минерального питания растений. По этой причине все легкорастворимые соли считаются токсичными для растений.

Основным способом пробоподготовки при необходимости определения легкорастворимых солей в составе почв в России является получение водной вытяжки. Данный метод основан на извлечении легкорастворимых солей 5-кратным по отношению к массе почвы объемом воды.

Лабораторная работа 9

Определение катионного состава почв методом капиллярного зонного электрофореза

Электрофоретическое определение неорганических катионов основано на их миграции и разделении под действием электрического поля вследствие их различной электрофоретической подвижности. Для анализа используют источник напряжения положительной полярности, когда детектор находится вблизи катода и электроосмотический поток движется от анода к катоду. Все катионы будут двигаться к катоду в том же направлении, что и электроосмотический поток, но быстрее него.

Чтобы зарегистрировать пики катионов, применяют косвенное детектирование: в состав фонового электролита вводят поглощающий катион бензимидазолия, который обеспечивает необходимую оптическую плотность. При разделении катионы пробы эквивалентно замещают в растворе катион бензимидазолия, что приводит к снижению оптической плотности в зоне каждого катионного компонента. Для того, чтобы бензимидазол находился в растворе в катионной форме, электролит должен быть слабокислым. Анионы винной кислоты, входящей в состав фонового электролита, обладают малой подвижностью, что способствует уменьшению силы тока в капилляре.

При электрофорезе первыми мигрируют пики аммония и калия. Их электрофоретические подвижности одинаковы, поэтому без специальных мер они выходят одним общим пиком. Для разделения аммония и калия в состав фонового электролита вводят специальную добавку 18-краун-6, являющегося макроциклом с гидрофильной внутренней полостью, размер которой очень близок к размеру ионного радиуса иона калия. В результате образуются комплексы включения по типу «гость» – «хозяин», где «гостем» являются катионы калия, а «хозяином» – молекулы краун-эфира. В основе такого комплексообразования лежат ион-дипольные взаимодействия катиона калия с атомами кислорода (рис. 3). Благодаря образованию комплекса включения, подвижность ионов калия снижается, а подвижность других ионов остается без изменений.

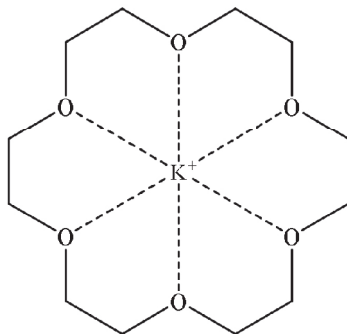


Рис. 3. Комплекс катиона калия с 18-краун-6

Посуда, реактивы и оборудование:

- мерные колбы вместимостью 25,0 см³;
- дозаторы механические с переменным объемом 100–1000 мм³, 1–5 см³;
- химический стакан вместимостью 50 см³;
- пластиковая посуда с закрывающейся крышкой (виалы);
- стандартные образцы состава водных растворов катионов калия, аммония, натрия, магния, кальция, стронция с аттестованным

значением массовой концентрации элемента от 0,95 до 1,05 мг/см³ и границами относительной погрешности аттестованного значения (при $P = 0,95$) не более $\pm 1 \%$;

- гидроксид натрия, раствор с концентрацией 0,5 моль/дм³;
- хлороводородная кислота, раствор с концентрацией 1,0 моль/дм³;
- винная кислота, раствор с концентрацией 0,02 моль/дм³;
- бензимидазол, раствор с концентрацией 0,04 моль/дм³;
- 18-краун-6, раствор с концентрацией 0,01 моль/дм³;
- деионизованная вода;
- целлюлозно-ацетатный фильтр, диаметр 25 мм, размер пор 25–45 мкм;
- система капиллярного электрофореза «Капель-105М» (рис. 4).

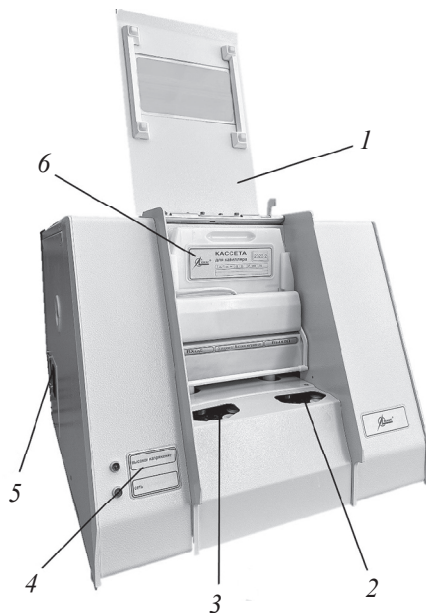


Рис. 4. Общий вид системы капиллярного электрофореза «Капель-105М»:

- 1 – крышка кассетного отделения; 2 – устройство смены выходных пробирок;
3 – устройство смены входных пробирок; 4 – панель индикации;
5 – отсек высоковольтного блока питания и системы охлаждения капилляра;
6 – кассета с капилляром

Выполнение работы

Приготовление растворов

Фоновый электролит. В чистый сухой химический стакан помещают 2,5 см³ раствора имидазола, 1,0 см³ раствора винной кислоты, 1,0 см³ раствора 18-краун-6 и 0,5 см³ деионизованной воды. Сразу же после смешения раствор фильтруют через целлюлозно-ацетатный фильтр в пластиковую посуду с закрывающейся крышкой (виалу).

Градуировочная смесь 1. В мерную колбу вместимостью 25,0 см³ помещают по 1,25 см³ Государственных стандартных образцов (ГСО) состава растворов катионов аммония, калия, натрия, стронция, кальция и 0,625 см³ ГСО состава раствора катионов натрия, доводят до метки деионизованной водой и перемешивают.

Градуировочная смесь 2. В чистую сухую виалу помещают 1,0 см³ смеси 1 и 9,0 см³ деионизованной воды.

Градуировочная смесь 3. В чистую сухую виалу помещают 1,0 см³ смеси 2 и 9,0 см³ деионизованной воды.

Подготовка капилляра

Перед работой капилляр промывают кислотой, водой, щелочью и снова водой по 2–3 мин, а затем раствором фонового электролита в течение 10 мин.

Между анализами капилляр промывают раствором фонового электролита в течение 3 мин.

После завершения работы капилляр промывают дистиллированной водой в течение 10 мин. Концы капилляра оставляют погруженными в воду.

Подготовка пробы

Готовят водную вытяжку почвы, как описано в разделе 2 «Методы анализа почв». Масса почвы, взятой для анализа, должна составлять не менее 10 г.

Профильтрованную через бумажный фильтр вытяжку фильтруют через целлюлозно-ацетатный фильтр в виалу, отбрасывая первые 2 см³ фильтрата.

Проведение электрофоретического анализа

Задают параметры анализа: величина рабочего напряжения +13 кВ, длина волны детектирования 267 нм, ввод пробы гидродинамический, при давлении 30 мбар в течение 5 с, время анализа 13 мин. Отмечают галочку «Инвертировать». Записывают ЭФГ градуировочных смесей и анализируемой пробы, которую предварительно фильтруют.

Обработка результатов

Ее проводят с использованием программного обеспечения «Эльфран». Размечают пики, соответствующие определяемым катионам (порядок выхода положительных пиков: аммоний, калий, натрий, магний, стронций, кальций). Записывают значения высот и площадей пиков. Массовую концентрацию неорганических катионов в исследуемой пробе определяют с использованием градуировочных графиков, построенных в координатах «высота (площадь) пика – массовая концентрация катиона, мг/дм³».

Сравнивая найденные значения массовых концентраций катионов с их предельно допустимыми концентрациями в данных объектах, делают вывод о качестве исследуемой пробы.

Лабораторная работа 10

Определение анионного состава почв методом капиллярного зонного электрофореза

Электрофоретическое определение неорганических анионов основано на их миграции и разделении под действием электрического поля вследствие их различной электрофоретической подвижности. Для этого используют источник напряжения отрицательной полярности: электрод на входном конце капилляра является катодом, а электрод выходного конца – анодом, поэтому анионы мигрируют в направлении детектора. Идентификацию и количественное определение анализируемых анионов проводят косвенным методом. В качестве фоновой электролита используют хроматный буферный раствор, состоящий из смеси диэтаноламина и хромовой

кислоты, с добавкой катионного поверхностно-активного вещества гидроксида цетилтриметиламмония ЦТА-ОН ($C_{16}H_{33}(CH_3)_3N-OH$). Избыток диэтаноламина (ДЭА) создает слабощелочную среду ($pH \approx 9$), анион CrO_4^{2-} обеспечивает необходимое светопоглощение, а катион ЦТА⁺, сорбируясь на поверхности кварцевого капилляра, перезаряжает поверхность на положительную, чем достигается изменение направления ЭОП.

Посуда, реактивы и оборудование:

- мерные колбы вместимостью 25,0 см³;
- дозаторы механические с переменным объемом 100–1000 мм³, 1–5 см³;
- химический стакан вместимостью 50 см³;
- пластиковая посуда с закрывающейся крышкой (виалы);
- гидроксид натрия, раствор с концентрацией 0,5 моль/дм³;
- хлороводородная кислота, раствор с концентрацией 1,0 моль/дм³;
- оксид хрома (VI), раствор с концентрацией 0,05 моль/дм³;
- диэтаноламин (ДЭА), раствор с концентрацией 0,10 моль/дм³;
- гидроксид гексадецилтриметиламмония (ЦТА-ОН), раствор с массовой долей 10 %;
- стандартные образцы состава водных растворов сульфат-, хлорид-, нитрит-, нитрат-, фторид-анионов с аттестованным значением массовой концентрации анионов от 0,95 до 1,05 мг/см³ и границами относительной погрешности аттестованного значения (при $P = 0,95$) не более ± 1 %;
- стандартный образец состава водного раствора фосфат-анионов с аттестованным значением массовой концентрации фосфат-аниона от 0,45 до 0,55 мг/см³ и границами относительной погрешности аттестованного значения (при $P = 0,95$) не более ± 1 %;
- деионизованная вода;
- универсальная индикаторная бумага;
- целлюлозно-ацетатный фильтр, диаметр 25 мм, размер пор 25–45 мкм;
- система капиллярного электрофореза «Капель-105М».

Выполнение работы

Приготовление растворов

Раствор ЦТА-ОН с концентрацией 0,01 моль/дм³. В виалу помещают 9,7 см³ деионизованной воды и 0,3 см³ исходного 10 %-ного раствора ЦТА-ОН и перемешивают.

Фоновый электролит. В чистый сухой химический стакан последовательно помещают 0,7 см³ раствора оксида хрома (VI), 1,0 см³ раствора ДЭА и 2,3 см³ деионизованной воды. Тщательно перемешивают, а затем добавляют 1,0 см³ раствора ЦТА-ОН. Сразу же после смешения раствор фильтруют через целлюлозно-ацетатный фильтр в пластиковую посуду с закрывающейся крышкой (виалу).

Градуировочная смесь 1. В мерную колбу вместимостью 25,0 см³ помещают по 1,25 см³ ГСО состава раствора сульфат-, хлорид-, нитрит- и нитрат-анионов, 2,5 см³ ГСО состава раствора фосфат-ионов и 0,625 см³ ГСО состава раствора фторид-ионов, доводят до метки деионизованной водой и перемешивают.

Градуировочная смесь 2. В чистую сухую виалу помещают 2,0 см³ смеси 1 и 3,0 см³ деионизованной воды.

Градуировочная смесь 3. В чистую сухую виалу помещают 1,0 см³ смеси 2 и 3,0 см³ деионизованной воды.

Градуировочная смесь 4. В чистую сухую виалу помещают 1,0 см³ смеси 3 и 4,0 см³ деионизованной воды.

Подготовка пробы

Готовят водную вытяжку почвы, как описано в разделе 2 «Методы анализа почв». Масса почвы, взятой для анализа, должна составлять не менее 10 г.

Профильтрованную через бумажный фильтр вытяжку фильтруют через целлюлозно-ацетатный фильтр в виалу, отбрасывая первые 2 см³ фильтрата.

Измеряют рН фильтрата с помощью универсальной индикаторной бумаги. Если рН пробы лежит в интервале 5–9, то ее можно анализировать непосредственно.

Подготовка капилляра

Перед работой капилляр промывают кислотой, водой, щелочью и снова водой по 2–3 мин, а затем раствором фонового электролита в течение 10 мин.

Между анализами капилляр промывают раствором фонового электролита в течение 3 мин.

После завершения работы капилляр промывают дистиллированной водой в течение 10 мин. Концы капилляра оставляют погруженными в воду.

Проведение электрофоретического анализа

Устанавливают величину рабочего напряжения равной –17 кВ, длину волны детектирования 374 нм, ввод пробы гидродинамический, при давлении 30 мбар в течение 10 с, время анализа 7 мин. Указывают, что полученную ЭФГ необходимо инвертировать.

Обработка результатов

На каждой из полученных градуировочных ЭФГ размечают шесть положительных пиков: хлорид, нитрит, сульфат, нитрат, фторид, фосфат. Строят градуировочные графики и с их помощью определяют содержание исследуемых анионов в анализируемой пробе.

Сравнивая найденные значения массовых концентраций неорганических ионов с их предельно допустимыми концентрациями в данных объектах, делают вывод о качестве исследуемой пробы.

Лабораторная работа 11

Определение нитратов в почвах

Избыточное содержание нитратов в почве оказывает вредное воздействие на живые организмы. Одним из наиболее простых, экспрессных и селективных способов определения нитрат-ионов является прямая потенциометрия. При анализе сложных по составу объектов, к которым относятся водные вытяжки почв, можно использовать метод добавок. При этом предварительно необходимо установить крутизну электродной функции.

Мембрана нитрат-селективного электрода состоит из полимерного связующего (поливинилхлорида), пластификатора (эфир себациновой, фталевой, фосфорной или других кислот) и ионообменника (например, нитрата тетрадециламмония). Во внутренней полости электрода находится хлорсеребряный электрод сравнения, погруженный в раствор, содержащий нитрат калия и хлорид калия. Рабочий диапазон нитрат-селективного электрода составляет 0,5–5,0 pNO₃ при pH 2–9. Некоторые анионы при высоких концентрациях снижают чувствительность ион-селективного электрода, что вызывает дрейф потенциала. Электродную функцию можно восстановить, выдерживая электрод в дистиллированной воде с последующим его погружением в раствор 0,1 моль/дм³ нитрата калия. Определению не мешают 100-кратные количества хлоридов, 500-кратные гидрокарбонатов и 1000-кратные фторидов и сульфатов.

Посуда, реактивы и оборудование:

- мерные колбы вместимостью 50,0 см³;
- пипетки вместимостью 5,0 см³;
- нитрат калия, стандартный раствор с концентрацией 1,0 моль/дм³;
- сульфат калия, раствор с концентрацией 1 моль/дм³;
- аналитические весы;
- нитрат-селективный индикаторный электрод;
- хлоридсеребряный электрод сравнения;
- иономер «И-160МИ»;
- весы аналитические.

Выполнение работы

Построение градуировочного графика

Включают иономер в сеть и прогревают в течение 20 мин. Затем методом последовательного разбавления в мерных колбах вместимостью 50,0 см³ готовят серию водных растворов нитрата калия с концентрациями 10⁻⁵, 10⁻⁴, 10⁻³, 10⁻² и 10⁻¹ моль/дм³. В химические стаканы наливают по 25 см³ приготовленных растворов нитрата калия и измеряют значения ЭДС, переходя от меньшей концентрации к большей. По полученным данным строят зави-

симости ЭДС от pNO_3 и определяют крутизну S электродной функции. Полученное значение используют для расчетов по методу добавок.

Определение содержания нитратов в анализируемом образце

Пробу почвы массой 20,0 г взвешивают на аналитических весах и помещают в коническую колбу. К пробе приливают 50,0 см³ раствора сульфата калия с концентрацией 1 моль/дм³ (используют в качестве экстрагирующего раствора). Пробы с раствором перемешивают в течение 3 мин. Полученные суспензии используют для определения нитратов.

Электроды тщательно ополаскивают дистиллированной водой, высушивают фильтровальной бумагой и приступают к определению нитратов в суспензиях. Перед измерениями суспензии взбалтывают. Электродную пару погружают в суспензию и считывают показания прибора не ранее, чем через 1 мин после прекращения заметного дрейфа показаний иономера. Записывают полученное значение ЭДС. Затем пипеткой помещают в стакан с суспензией известное количество стандартного раствора нитрата калия. После каждой добавки перемешивают раствор магнитной мешалкой. После этого измеряют ЭДС и фиксируют его изменение по отношению к анализируемому раствору. Путем регулирования объема добавки добиваются изменения ЭДС не менее чем на 30 мВ. Таким образом проводят измерения ЭДС как минимум по двум добавкам стандартного раствора нитрата калия.

Рассчитывают молярную концентрацию нитрат-ионов в анализируемом растворе C_x , моль/дм³, по нескольким добавкам, зная объем $V_{ст}$ добавленного раствора с концентрацией $C_{ст}$, объем анализируемого раствора 20,0 см³ по формуле

$$C_x = C_{ст} \cdot \frac{V_{ст}}{V_x + V_{ст}} \left[10^{\frac{E_2 - E_1}{S}} - \frac{V_x}{V_{x+V_{ст}}} \right]^{-1}, \quad (7)$$

где E_1 – ЭДС в растворе без добавки, мВ; E_2 – ЭДС в растворе с добавкой, мВ; S – крутизна электродной функции, определенная

по графику, мВ/рNO₃; $V_{\text{ст}}$ – объем стандартного раствора, см³; V_x – объем анализируемого раствора, см³; $C_{\text{ст}}$ – концентрация стандартного раствора, моль/дм³; C_x – концентрация анализируемого раствора, моль/дм³.

В том случае, когда разбавлением раствора в результате внесения аликвоты можно пренебречь, используют упрощенную формулу

$$C_x = C_{\text{ст}} \cdot \frac{V_{\text{ст}}}{V_x} \left[10^{\frac{E_2 - E_1}{S}} - 1 \right]^{-1}. \quad (8)$$

По полученным данным рассчитывают массовую долю нитрат-ионов в почве.

Лабораторная работа 12

Определение подвижных соединений двух- и трехвалентного железа в почвах

Железо постоянно присутствует в поверхностных и подземных водах; концентрация его зависит от геологического строения и гидрологических условий бассейна. Высокое содержание железа в поверхностных водах указывает на загрязнение их шахтными и промышленными сточными водами, особенно водами металлообрабатывающих производств, травильных цехов и др. Некоторые свойства и компоненты воды, например рН, карбонаты, оксид углерода (II), растворенный кислород, сероводород и микроорганизмы, окисляющие или восстанавливающие железо, обуславливают присутствие железа в растворимой или нерастворимой форме. Раздельное определение железа (II) и (III) в воде должно выполняться непосредственно около источника водоснабжения, так как железо (II) на воздухе быстро окисляется.

Отбор пробы и консервирование. Объем пробы воды для определения массовой концентрации железа должен быть не менее 200 см³. Пробы воды, предназначенные для определения массовой концентрации железа, не консервируются.

Получение водной вытяжки почвы. Взвешивают на аналитических весах около 50 г анализируемой пробы почвы. Если масса навески отличается, это фиксируют в лабораторном журнале для дальнейшего пересчета содержания железа в пробе. Получение водной вытяжки описано в разделе 2 «Методы анализа почв».

Определение содержания железа методом атомно-абсорбционной спектроскопии

Атомно-абсорбционная спектроскопия является высокочувствительным методом количественного определения более 60 металлов и некоторых неметаллов. Предел обнаружения большинства элементов данным методом в пламенном варианте лежит в интервале 1–30 мкг/см³.

Посуда, реактивы и оборудование:

- мерные колбы вместимостью 50,0 см³;
- пипетки вместимостью 5,0 и 10,0 см³;
- стандартный раствор, содержащий 50,0 мг/дм³ железа;
- деионизованная вода;
- атомно-абсорбционный спектрометр «SOLAAR M6».

Подготовка к анализу

Подготовка атомно-абсорбционного спектрометра «SOLAAR M6» к работе

Перед поджигом пламени необходимо убедиться:

- газовые подводы установлены правильно и подсоединены, утечки отсутствуют, давление в газовой линии оптимальное;
- распылительная камера чистая, сливная трубка заполнена чистой водой (или растворителем);
- жидкость из распылительной камеры свободно стекает в сливной контейнер;
- горелка чистая и установлена правильно;
- дверца отделения пламенного атомизатора плотно закрыта;
- вытяжная вентиляция включена и работает корректно;
- воздушный компрессор включен;

– когда давление газа правильное и расположение горелки верное, кнопка «Продувка/Поджиг пламени», расположенная в левой части спектрометра, мигает.

Чтобы зажечь пламя, необходимо;

– открыть баллон с ацетиленом и выставить давление на внутренней стороне 1,0–1,1 атм;

– убедиться с помощью манометра, расположенного в лаборатории, что давление в газовой линии выставлено правильное;

– убедиться, что кнопка «Поджиг пламени» мигает;

– нажать и удерживать кнопку «Продувка/Выключение пламени» до щелчка (нескольких секунд) и удерживать еще в течение 2–3 с;

– нажать и удерживать кнопку «Поджиг пламени» до тех пор, пока не установится первичное пламя (в это время проскакивает высоковольтная искра, которая поджигает пламя);

– первичное пламя горит на стехиометрической смеси воздуха/газ-окислитель;

– если пламя не устанавливается в течение 30 с, автоматическая система поджига прерывает работу. Чтобы провести вторую попытку, необходимо подождать около 30 с;

– с помощью программного обеспечения установить нужную скорость подачи газа-окислителя;

– убедиться, что фронт пламени ровный, пламя горит стабильно.

Чтобы погасить пламя, следует:

– распылять чистую воду (или растворитель) с целью удаления следов проанализированной пробы из распылительной камеры и сливной системы;

– нажать и удерживать 2–3 с кнопку «Продувка/Выключение пламени»;

– газ-окислитель автоматически будет заменен на воздух, если это необходимо;

– поток газа увеличится для создания богатого пламени;

– после этого пламя потухнет.

Для прогрева горелки при работе с пламенем «ацетилен – воздух» нужно:

- с помощью программного обеспечения выбрать требуемый метод анализа, тип пламени «ацетилен – воздух» и установить поток газа в диапазоне 0,8–1,1 дм³/мин;
- произвести поджиг пламени и убедиться в правильном и устойчивом горении;
- распылять деионизованную воду;
- с помощью программного обеспечения осуществить процесс «Установка пламени»;
- дать пламени гореть в течение 10 мин перед началом проведения анализа;
- установить начальное значение потока газа, необходимое для анализа.

Выполнение работы

Для построения градуировочного графика готовят стандартные растворы, содержащие 0,1; 1,0; 5,0; 10,0 мг/дм³ железа.

Подготавливают прибор к работе в соответствии с инструкцией «Подготовка атомно-абсорбционного спектрометра SOLAAR М6 к работе», устанавливают в турель нужную лампу с полым катодом. Устанавливают основные рабочие параметры прибора для определения железа:

- длина волны 248,3 нм;
- время измерения 4,0 с;
- ток лампы 50 %;
- ширина щели 0,2 нм;
- учет неселективного поглощения (дейтериевая лампа);
- поток топлива 0,9 дм³/мин;
- время распыления 4 с;
- высота горелки 7,0 мм.

Открывают баллон с ацетиленом, устанавливают давление по манометру 1,0–1,5 бар. Включают воздушный компрессор. Соответствующей клавишей производят продувку газового тракта, проверяют чистоту электрода поджига и щели горелки, при необхо-

димости очищают их прилагающимся шупом. Зажигают горелку прибора.

Выполняют настройку оптики прибора, потока топлива. Нулевой раствор, деионизованную воду вводят в пламя горелки. Измеряют атомную абсорбцию стандартных растворов, строят градуировочный график. Пробу анализируют, как указано выше, и по графику рассчитывают массовую концентрацию железа в мг/дм³.

Спектрофотометрическое определение железа (II) с *o*-фенантролином

Метод основан на реакции *o*-фенантролина с ионами двухвалентного железа в области pH 3,0–9,0 с образованием комплексного соединения, окрашенного в оранжево-красный цвет. Реакция образования комплекса приведена на рис. 5.

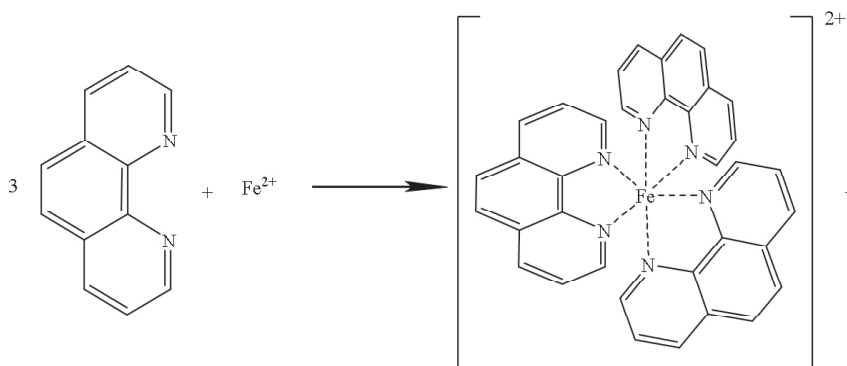


Рис. 5. Реакция взаимодействия *o*-фенантролина с ионами железа (II)

Интенсивность окраски прямо пропорциональна концентрации железа (II). Окраска развивается быстро при pH 3,0–3,5 в присутствии избытка *o*-фенантролина и устойчива. Прямое определение железа возможно при его массовой концентрации от 0,05 до 2 мг/дм³.

Влияние сопутствующих компонентов. Определению мешают цианиды, нитриты, полифосфаты; хром и цинк в концентрации, превышающей в 10 раз массовую концентрацию железа; кобальт и медь в концентрации более 5 мг/дм³ и никель в концентрации 2 мг/дм³. Предварительное кипячение воды с кислотой превращает полифосфаты в ортофосфаты; добавлением гидроксилamina устраняется мешающее влияние окислителей. Мешающее влияние меди уменьшается при pH 2,5–4,0.

Посуда, реактивы и оборудование:

- мерные колбы вместимостью 50,0; 100,0 и 1000,0 см³;
- конические колбы вместимостью 250 см³;
- пипетки вместимостью 5,0 и 10,0 см³;
- цилиндры вместимостью 100 и 1000 см³;
- хлороводородная кислота, концентрированная;
- *о*-фенантролин, х. ч.;
- железоаммонийные квасцы, х. ч.;
- уксусная кислота, раствор с концентрацией 0,2 моль/дм³;
- ацетат натрия, раствор с концентрацией 0,2 моль/дм³;
- гидроксид натрия, 0,1 моль/дм³ раствор;
- индикаторная бумага «Конго красный»;
- дистиллированная вода;
- плитка электрическая;
- весы аналитические;
- спектрофотометр «UNICO 2800».

Подготовка к анализу

Приготовление раствора о-фенантролина с массовой долей 0,2 %

Навеску *о*-фенантролина C₁₂H₈N₂ · H₂O массой 0,2 г растворяют в 100 см³ дистиллированной воды, подкисленной 2–3 каплями концентрированной хлороводородной кислоты. Реактив хранят на холоду в темной склянке с притертой пробкой.

Приготовление ацетатного буферного раствора с pH 3,5

Смешивают 945 см³ 0,2 моль/дм³ раствора уксусной кислоты и 55 см³ 0,2 моль/дм³ раствора ацетата натрия. Раствор хранят не более 2 месяцев.

Приготовление исходного раствора железоаммонийных квасцов

Навеску свежеперекристаллизованных железоаммонийных квасцов $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ массой 0,8636 г растворяют в мерной колбе вместимостью 1000,0 см³ в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют 2 см³ концентрированной хлороводородной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой; 1 см³ раствора содержит 0,1 мг железа.

Приготовление рабочего раствора железоаммонийных квасцов

Раствор готовят разбавлением основного раствора железоаммонийных квасцов в 20 раз; 1 см³ раствора содержит 0,005 мг железа. Раствор готовят в день проведения анализа.

Выполнение анализа

Построение градуировочного графика

В ряд мерных колб вместимостью 50,0 см³ помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 и 20,0 см³ рабочего раствора железа с концентрацией 0,005 г/дм³, доводят объем раствора дистиллированной водой приблизительно до 25 см³. Затем добавляют 10 см³ ацетатного буферного раствора, 3,0 см³ раствора *o*-фенантролина. После прибавления каждого реактива раствор перемешивают, затем доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и оставляют на 15–20 мин для полного развития окраски. Получают стандартные растворы с массовой концентрацией железа 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 мг/дм³. Оптические плотности растворов измеряют при длине волны 540 нм в стеклянных кюветах с толщиной поглощающего слоя 2,0 см относительно раствора, содержащего все реактивы, кроме определяемого компонента. По результатам измерений строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – массовая концентрация железа». Полученный график обрабатывают методом наименьших квадратов.

Качественное определение

В пробирку помещают 10 см³ анализируемой водной вытяжки почвы, добавляют 0,05 см³ концентрированной хлороводородной

кислоты и 0,5 см³ раствора *o*-фенантролина. Розовое окрашивание указывает на присутствие Fe²⁺ в растворе. Для качественного определения общего железа к 10 см³ анализируемой водной вытяжки добавляют 0,5 см³ раствора солянокислого гидроксилamina и 0,5 см³ раствора *o*-фенантролина. При наличии в пробе железа (III) должно произойти усиление окраски.

Определение содержания железа (II)

50,0 см³ исследуемой водной вытяжки почвы помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 0,1 см³ концентрированной хлороводородной кислоты, нагревают до кипения и упаривают до объема 15–20 см³. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50,0 см³, добавляют дистиллированную воду до объема приблизительно 25 см³, нейтрализуют 0,1 моль/дм³ раствором гидроксида натрия по индикаторной бумаге «Конго красный» до красного цвета, прибавляют 10 см³ ацетатного буферного раствора, 3,0 см³ раствора *o*-фенантролина. Содержимое колбы после добавления каждого реактива перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой. Через 15–20 мин измеряют оптическую плотность раствора в тех же условиях, что и шкалу стандартных растворов. Массовую концентрацию железа определяют по градуировочному графику.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений. Массовую концентрацию общего железа пересчитывают на массовую долю железа в почве, взятой для анализа.

Раздел 3

АНАЛИЗ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Отбор проб металлов и сплавов

Этот отбор проводят от заготовок и полуфабрикатов.

Возможно проведение отбора проб на предприятии-изготовителе от жидкого металла (сплава) путем отливки слитков. Для отбора проб используют приспособление, устойчивое к воздействию жидкого металла или сплава, которое не оказывает влияния на химический состав слитка. Условия отбора проб должны обеспечивать соответствие химического состава отобранных слитков среднему химическому составу плавки. На слитки наносят номер плавки и обозначение марки металла или сплава.

Способы отбора точечных проб

Точечные пробы отбирают от каждой отобранной заготовки или полуфабриката в равном количестве. Способ отбора точечных проб указан в табл. 4.

В тех случаях, когда заготовки (полуфабрикаты) характеризуются неравномерным распределением примесей (например, образцы антифрикционных сплавов), отбор проб сверлением не допускается.

Для отбора точечных проб должны применяться машины и инструменты, обеспечивающие соответствующие размеры и вид пробы и исключающие ее загрязнение.

Поверхность заготовок или полуфабрикатов перед отбором проб должна быть очищена от поверхностных загрязнений и оксидов металлической щеткой, обточкой, фрезерованием или другими способами.

Отбор проб проводят всухую, без применения охлаждающих жидкостей и смазок, со скоростью обработки, исключающей перегрев и окисление пробы.

Т а б л и ц а 4

Способы отбора проб металлов и сплавов [27]

Вид заготовки, полуфабриката	Способ отбора пробы	Внешний вид пробы
Катоды, аноды, чушки, блоки, слитки, прутки, профили	Сверление, фрезерование, распиловка	Стружка, опилки
Плиты, листы, ленты толщиной до 1 мм	Резка, штамповка, фрезерование	Мелкие куски
Плиты, листы, ленты толщиной более 1 мм	Сверление, фрезерование	Стружка, опилки
Трубы с толщиной стенок до 0,5 мм	Резка	Мелкие куски
Трубы с толщиной стенок более 0,5 мм	Сверление, фрезерование, обточка	Стружка
Проволока диаметром до 3 мм	Резка	Мелкие куски
Проволока диаметров более 3 мм	Обточка, резка, распиловка	Стружка, опилки, мелкие куски
Фольга	Резка, штамповка	Мелкие куски
Гранулированные и кусковые материалы	Прямой отбор с помощью щупа	Мелкие частицы

Место отбора проб

Точечную пробу от катодов отбирают сверлением насквозь в пяти точках: в середине и в четырех точках по углам на расстоянии от 50 до 100 мм от края. Диаметр применяемого сверла должен быть от 10 до 25 мм.

Точечную пробу от чушек и горизонтально отлитых слитков получают, просверливая образец насквозь в пяти точках: в середине и в четырех точках по диагонали, на расстоянии от $1/5$ до $1/6$ диагонали от угла. При толщине чушки или слитка более 10 см заготовки сверлят в шести точках: по три на верхней и нижней

поверхностях, при этом одно сверление проводят в середине и два – на расстоянии от $1/5$ до $1/6$ диагонали от углов. Глубина сверления должна составлять $1/2$ высоты заготовки. Диаметр применяемого сверла должен быть от 10 до 20 мм.

Точечную пробу от крупногабаритной чушки (блока) отбирают сверлением в трех точках любой боковой грани: одно сверление производят посередине чушки и два – на расстоянии $1/6$ высоты чушки на глубину не менее 50 мм.

Пробы от блоков можно отбирать срезанием двух противоположных по диагонали углов по всей высоте блока.

Точечную пробу от вертикально отлитых слитков отбирают после того, как от одного из концов слитка перпендикулярно его продольной оси отрезают кусок (темплет) толщиной 20–100 мм.

Сверление темплетов из слитков круглого сечения проводят в середине, на расстояниях, равных $1/4$, $2/4$ и $3/4$ радиуса.

Вертикально отлитые слитки из никеля и кобальта сверлят в трех точках: одну треть исходной пробы сверлят в центре, другую треть – на расстоянии $1/4$ высоты и последнюю треть – на расстоянии $3/4$ высоты слитка.

Отбор точечной пробы распиловкой слитков проводится перпендикулярно его продольной оси.

При отборе проб от листов, полос, лент металла проводят по отрезку, охватывающему всю ширину полуфабриката. Отрезок толщиной до 1 мм разрезают на мелкие куски, при толщине больше 1 мм отрезок просверливают в нескольких точках насквозь.

Отбор проб от лакированных или окрашенных полуфабрикатов проводится после механического или химического снятия соответствующего покрытия.

Точечную пробу от труб отбирают сверлением перпендикулярно оси в нескольких точках, обточкой торцевой поверхности, разрезкой на мелкие куски или фрезерованием.

Подготовка объединенной и лабораторной пробы

Объединенную пробу тщательно перемешивают на чистой поверхности и при необходимости измельчают до получения частиц нужных размеров.

В зависимости от массы объединенной пробы при подготовке пробы к анализу отбирают квартованием часть объединенной или используют всю объединенную пробу. При квартовании объединенную пробу равномерно распределяют на поверхности и разбивают на четыре равных сектора двумя пересекающимися в центре перпендикулярными друг другу прямыми линиями. Для квартования рекомендуется применять крестовину. Металл двух диаметрально противоположных секторов удаляют, а двух других – соединяют вместе.

При необходимости эту операцию повторяют, каждый раз удаляя металл противоположных секторов.

Минимальную массу лабораторной пробы устанавливают в зависимости от количества определяемых элементов, массы образца, необходимой для проведения одного анализа, количества параллельных определений, а также с учетом массы запасной пробы.

Лабораторную пробу немагнитных металлов и сплавов очищают от возможных примесей железа с помощью магнита.

Лабораторную пробу делят на две равные части и помещают в две соответствующие упаковки, обеспечивающие сохранность проб: одна предназначена для химического анализа у изготовителя, другая сохраняется на случай разногласия в оценке качества партии.

Каждая упаковка должна быть снабжена этикеткой с указанием вида заготовки или полуфабриката, марки металла или сплава, номера партии или плавки, даты отбора пробы, товарного знака или наименования предприятия-изготовителя.

В каждую упаковку вкладывают такую же этикетку (кроме упаковок с пробами, предназначенными для определения содержания углерода). Упаковки должны быть запломбированы.

Срок хранения запасных проб составляет не менее шести месяцев.

Лабораторная работа 13

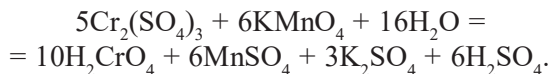
Определение хрома в стали

Хром – металл, легирующий компонент нержавеющих, жаропрочных, кислотостойких сталей и сплавов. Массовая доля хрома в различных сплавах на основе железа может варьироваться в широких пределах: 0,1–0,2 % в трансформаторной и углеродистых сталях, 5–7 % – в инструментальных, 12–30 % – в нержавеющих, жаропрочных и кислотостойких. Наиболее значительно содержание хрома в ферросплавах: в силикохроме – 30–45 %, в феррохроме – 60–70 %. Часто в различных сплавах хром присутствует совместно с другими легирующими добавками – никелем и ванадием.

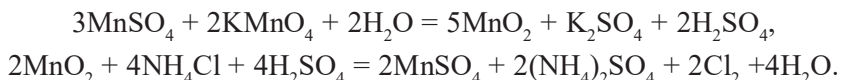
В сплавах и черных металлах хром может находиться в виде твердого раствора с железом, в виде карбидов, нитридов или силицидов. Хром, присутствующий в сплаве в виде твердого раствора, растворяется в серной и хлороводородной кислотах, однако карбиды хрома разрушаются только при выпаривании до паров серной кислоты. При этом особенно успешно растворение протекает в присутствии окислителей. Хром и многие его сплавы практически не растворяются в азотной кислоте вследствие пассивации (образования тончайшей оксидной пленки на поверхности металла). Разложение нитридов и карбидов хрома достигается при использовании концентрированной азотной кислоты выпариванием раствора с хлорной кислотой до выделения ее паров. Нитриды и карбиды хрома также можно растворить смесью фосфорной и серной кислот. В этом случае для ускорения процесса разложения во время выделения паров кислот следует добавлять некоторое количество персульфата аммония или калия. Для растворения сплавов с высоким содержанием хрома используют смесь концентрированной фосфорной (70 % по объему) и серной (30 %) кислот. Хромистые стали, не растворимые в кислотах, сплавляют с пероксидом натрия в железных или никелевых тиглях.

Титриметрический метод определения хрома в стали основан на окислении трехвалентного хрома до шестивалентного в кислой

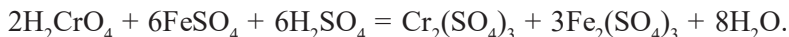
среде перманганатом калия в присутствии нитрата серебра в качестве катализатора:



О полном окислении хрома свидетельствует появление бурого осадка оксида марганца (IV), для разрушения которого к пробе добавляют хлорид аммония:



Хромовую кислоту оттитровывают солью Мора в присутствии фенилантраниловой кислоты в качестве индикатора:



Посуда, реактивы и оборудование:

- коническая колба вместимостью 500 см³;
- мерные колбы вместимостью 100,0 и 1000,0 см³;
- мерные цилиндры вместимостью 100 и 200 см³;
- азотная кислота, концентрированная;
- нитрат серебра, раствор с массовой долей 0,2 %;
- серная кислота, концентрированная;
- фосфорная кислота, концентрированная;
- перманганат калия, раствор с массовой долей 1,5 %;
- соль Мора, раствор с нормальной концентрацией 0,05 н;
- фенилантраниловая кислота, х. ч.;
- хлорид аммония, раствор с массовой долей 2,5 %;
- дистиллированная вода;
- весы аналитические;
- электрическая плитка.

Подготовка к анализу

Приготовление смеси кислот

Для приготовления смеси кислот 150 см³ серной кислоты осторожно вливают в 700 см³ воды, после охлаждения приливают 150 см³ фосфорной кислоты.

Приготовление содового раствора фенилантраниловой кислоты с массовой долей 0,2 %

Взвешенные на аналитических весах 0,2 г фенилантраниловой кислоты и 0,2 г карбоната натрия переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см³, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды. После растворения доводят до метки водой.

Выполнение работы

Навеску стали массой 0,5–1,0 г растворяют при нагревании в 60 см³ смеси серной и фосфорной кислот в конической колбе вместимостью 500 см³. Затем к раствору по каплям добавляют азотную кислоту (*аккуратно!*) до прекращения вспенивания жидкости, затем кипятят до удаления оксидов азота. Приливают 40 см³ горячей воды, 10 см³ раствора нитрата серебра и 2 см³ раствора перманганата калия. Раствор кипятят в течение 2 мин, при этом выпадает осадок оксида марганца. Добавляют 10 см³ раствора хлорида аммония и продолжают кипячение.

После растворения бурого осадка оксида марганца (IV) и исчезновения малиновой окраски к раствору сразу же приливают 250 см³ холодной воды и охлаждают до комнатной температуры. Добавляют несколько капель раствора фенилантраниловой кислоты и титруют 0,05 н раствором соли Мора до перехода окраски из темно-красной в желто-зеленую.

Массовую долю хрома в сплаве ω_{Cr} , %, вычисляют по формуле

$$\omega_{Cr} = \frac{(N \cdot V)_{\text{соли Мора}} \cdot M_{Cr}}{10 \cdot g}, \quad (9)$$

где $N_{\text{соли Мора}}$ – нормальная концентрация раствора соли Мора, н; $V_{\text{соли Мора}}$ – объем раствора соли Мора, затраченного на титрование образца стали, см³; M_{Cr} – молярная масса эквивалента хрома, г/моль; g – масса навески стали, взятая для определения, г.

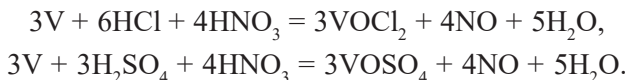
Лабораторная работа 14

Определение ванадия в стали

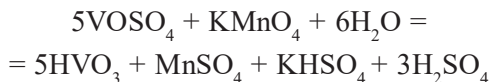
Ванадий является распространенным легирующим компонентом сталей и, как правило, сочетается в них с хромом. Концентрация ванадия в сталях варьируется в диапазоне 0,2–0,3 %, в быстрорежущих марках сталей – 1,0–2,5 %. Содержание ванадия в феррованадии – 35–40 %.

В сталях и сплавах ванадий может находиться в виде твердого раствора в железе, в виде нитридов или карбидов, а также оксида ванадия (III). Как правило, определяется общее содержание ванадия. Растворение карбидов ванадия достигается при использовании концентрированной азотной кислоты или путем выпаривания с концентрированной серной кислотой (особенно в смеси с фосфорной) в присутствии персульфата аммония.

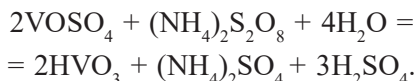
При растворении навески сплава в хлороводородной кислоте или разбавленной серной в присутствии азотной ванадий переходит в раствор, окисляясь до четырехвалентного в виде соли ванадила; раствор при этом окрашивается в синий цвет:



При действии сильных окислителей ванадил-ион окисляется в ванадиевую кислоту:

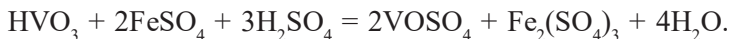


или



Окисление ванадия перманганатом или персульфатом можно проводить как на холоду, так и при нагревании. При этом на холоду окисление протекает медленно, поэтому данный способ применяют в том случае, когда необходимо предупредить одновременное окисление присутствующего в растворе хрома.

Пятивалентный ванадий может быть восстановлен при комнатной температуре раствором сульфата железа (II) до четырехвалентного:



Посуда, реактивы и оборудование:

- коническая колба вместимостью 250 см³;
- мерная колба вместимостью 100,0 см³;
- мерные цилиндры вместимостью 100 и 250 см³;
- азотная кислота, концентрированная;
- серная кислота, концентрированная;
- фосфорная кислота, концентрированная;
- соль Мора, раствор с массовой концентрацией 1 г/дм³;
- перманганат калия, раствор с массовой долей 4 %;
- фенилантраниловая кислота, х. ч.;
- щавелевая кислота, раствор с массовой долей 2,5 %;
- дистиллированная вода;
- весы аналитические;
- плитка электрическая.

Подготовка к анализу

Приготовление смеси серной и фосфорной кислот

В мерную колбу добавляют примерно 750 см³ воды, затем постепенно добавляют 150 см³ концентрированной серной кислоты и 125 см³ концентрированной фосфорной кислоты. Полученную смесь доводят до метки водой.

Приготовление содового раствора

фенилантраниловой кислоты с массовой долей 0,2 %

Приготовление проводят аналогично методике, описанной в лабораторной работе 13 «Определение хрома в стали».

Выполнение работы

Навеску стали массой 1 г растворяют при умеренном нагревании в 40 см³ смеси серной и фосфорной кислот в конической колбе для титрования вместимостью 250 см³. Раствор окисляют азотной кислотой, приливая ее по каплям до прекращения вспенива-

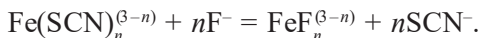
ния жидкости, и удаляют оксиды азота двойным выпариванием раствора до паров SO_3 , которым дают выделяться 2–3 мин. Раствор охлаждают, приливают к нему 50–60 см^3 воды и растворяют сернокислые соли при нагревании. К охлажденному раствору приливают по каплям при перемешивании раствор перманганата калия до появления устойчивой розовой окраски, не исчезающей в течение 1–2 мин. Далее к раствору добавляют по каплям раствор щавелевой кислоты до исчезновения розовой окраски раствора, а также 5 капель раствора фенилантраниловой кислоты. Через 1–2 мин пятивалентный ванадий оттитровывают раствором соли Мора до перехода окраски из темно-вишневой в желто-зеленую.

По полученным результатам рассчитывают массовую долю ванадия в стали.

Лабораторная работа 15

Определение фторида аммония в электролите фторидного цинкования

Комплексы железа (III) с роданид-ионами характеризуются поглощением в сине-зеленой области спектра. В присутствии фторид-ионов протекает следующая реакция:



Реакция сопровождается частичным или полным обесцвечиванием раствора. Таким образом, оптическая плотность раствора, содержащего тиоцианатные комплексы железа (III), обратно пропорциональна концентрации фторидов в растворе.

Посуда, реактивы и оборудование

Способ 1:

- бюретка вместимостью 25,0 см^3 ;
- мерные колбы вместимостью 50,0 и 1000,0 см^3 ;
- мерные цилиндры вместимостью 10 см^3 ;
- пипетки вместимостью 1,0 и 5,0 см^3 ;

- азотная кислота, концентрированная;
- фторид аммония, раствор с массовой концентрацией 1 г/дм³;
- тиоцианат калия (аммония), раствор с массовой долей 5 %;
- железоаммонийные квасцы, раствор с массовой концентрацией 1 г/дм³;
- дистиллированная вода;
- кюветы $l = 1$ см;
- весы аналитические;
- спектрофотометр «UNICO 2800».

Способ 2:

- бюретка вместимостью 25,0 см³;
- мерные колбы вместимостью 50,0 и 1000,0 см³;
- мерные цилиндры вместимостью 10 см³;
- пипетки вместимостью 1,0 и 5,0 см³;
- азотная кислота, концентрированная;
- фторид аммония, раствор с массовой концентрацией 1 г/дм³;
- тиоцианат калия (аммония), раствор с массовой долей 5 %;
- железоаммонийные квасцы, раствор с массовой концентрацией 1 г/дм³;
- дистиллированная вода;
- кюветы $l = 1$ см;
- весы аналитические;
- фотоколориметр КФК-2МП.

Подготовка к анализу

Подготовка электролита

Для анализа используют электролит, состоящий из следующих веществ:

- $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 75 г/дм³;
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 35 г/дм³;
- NH_4F – 15–30 г/дм³;
- H_3BO_3 – 20 г/дм³.

Полученный раствор электролита перед проведением анализа фильтруют.

Выполнение работы

Построение градуировочного графика (способ 1)

В ряд мерных колб вместимостью 50,0 см³ вносят по 1,0 см³ раствора железоаммонийных квасцов, 2 см³ концентрированной азотной кислоты, 5 см³ раствора тиоцианата калия и 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 см³ стандартного раствора фторида аммония. Доводят растворы до метки водой, тщательно перемешивают. Оптическую плотность растворов измеряют на спектрофотометре «UNICO 2800» относительно дистиллированной воды (*раствор сравнения*) при длине волны 450–490 нм в кювете с толщиной слоя 1 см сразу после их приготовления. По полученным данным строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – масса фторид-ионов в растворе, (мг)» и определяют область линейности.

Построение градуировочного графика (способ 2)

В ряд мерных колб вместимостью 50,0 см³ вносят по 2,0 см³ раствора железоаммонийных квасцов, 2 см³ концентрированной азотной кислоты, по 5 см³ раствора тиоцианата калия и 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 см³ стандартного раствора фторида аммония. Доводят растворы до метки водой, тщательно перемешивают. Оптическую плотность растворов измеряют на фотоколориметре КФК-2МП относительно раствора (*содержит все компоненты, кроме определяемого*) при длине волны 490 нм, в кювете с толщиной слоя 1 см сразу после их приготовления. По полученным данным строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – масса фторид-ионов в растворе, (мг)» и определяют область линейности.

Определение фторида аммония в растворе электролита

Для проведения анализа исследуемого раствора рассчитывают объем электролита, который следует взять для анализа таким образом, чтобы значение оптической плотности соответствовало среднему участку градуировочного графика. В том случае, если объем электролита окажется меньше 0,1 см³, разбавляют раствор электролита в 5–10 раз и отбирают для анализа большую аликвоту.

В мерную колбу вместимостью 50,0 см³ вносят те же реактивы и строго в тех же количествах, что и при построении градуировочного графика, затем вносят аликвоту раствора электролита, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и измеряют оптическую плотность относительно раствора сравнения. По градуировочному графику находят содержание фторид-ионов в пробе и рассчитывают массовую концентрацию фторида аммония (г/см³) в электролите фторидного цинкования.

АНАЛИЗ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

Отбор проб лекарственных средств

При проведении отбора проб готовых лекарственных средств необходимо учитывать [29]:

- схему и метод пробоотбора;
- объем отбираемой пробы;
- место и время отбора проб;
- используемый способ пробоподготовки;
- оборудование, применяемое для отбора проб;
- параметры окружающей среды;
- требования к чистоте и материалу посуды для отбора проб;
- в случае отбора проб стерильных лекарственных средств или материалов с опасными свойствами необходимы специальные меры предосторожности.

При разработке плана отбора проб учитывают:

- цели пробоотбора;
- физические, химические, биологические свойства отбираемого материала;
- однородность и стабильность пробы;
- количество отбираемого образца;
- возможные риски и последствия, связанные с ошибочными решениями.

В процессе проведения отбора проб необходимо учитывать и контролировать факторы, которые обеспечивают достоверность результатов анализа.

Методика отбора должна предусматривать предотвращение загрязнения лекарственных средств и материалов, из которых отбираются пробы, самих отбираемых проб, а также окружающей среды.

При контроле производства лекарственных средств методику отбора проб разрабатывают таким образом, чтобы учесть все важные стадии производства и установленные контрольные точки отбора проб (емкости, места отбора и т. п.).

Не допускается одновременный отбор проб нескольких наименований лекарственных средств или материалов, или нескольких партий одного и того же материала во избежание ошибок при отборе проб. К отбору от следующей серии партии продукции или материалов можно приступать только после завершения текущей процедуры отбора проб.

Перед отбором проб необходимо провести внешний осмотр каждой предусмотренной для этой цели упаковочной единицы продукции или материала. При осмотре обращают внимание на соответствие упаковки, в которой находится готовая продукция или материалы, и ее маркировки требованиям, установленным производителем; оценивают количество готовой продукции или материалов, целостность и наличие пломб на упаковке (при их наличии), правильность оформления сопроводительной документации и соответствия в ней данных партии готовой продукции или материалов, предназначенных для отбора проб.

Пробы отбирают только из неповрежденных упаковочных единиц (при условии наличия их упаковки). Готовая продукция и материалы в поврежденной упаковке, не соответствующей требованиям, установленным производителем, должны быть отклонены.

При сплошном контроле качества продукции анализу подвергается каждая единица продукции. При выборочном контроле проводят анализ части продукции, а результаты контроля распространяются на всю партию.

Все операции, связанные с отбором проб, следует выполнять должным образом в отдельном помещении или специально отведенном месте.

При отборе проб запрещается есть, пить, курить, а также хранить еду, средства для курения в специальной одежде или месте отбора проб.

Методы отбора проб

Случайный отбор проб. Для осуществления случайного отбора проб последовательно нумеруют каждую выборочную единицу (упаковку лекарственного средства). Затем, используя таблицу или генератор случайных чисел, устанавливают, из каких случайных выборочных единиц следует производить отбор необходимого количества проб.

Многоступенчатый отбор проб. Предполагают, что вся партия лекарственного средства (весь материал) является однородной продукцией. Продукцию (материал) в каждой ступени отбирают случайным образом в пропорциональных количествах из упаковочных единиц, отобранных в предыдущей ступени. Число ступеней определяется видом упаковки.

Например, если продукция в потребительской упаковке (флаконы, тубы, контурные упаковки) помещена в групповую упаковку (коробки, пакеты), а затем и в транспортную тару (мешки, ящики), то возможен трехступенчатый отбор проб:

I ступень: отбор единиц транспортной тары;

II ступень: отбор упаковочных единиц групповой упаковки;

III ступень: отбор продукции в потребительской (вторичной) упаковке.

Для расчета количества отбираемых упаковочных единиц (n) на каждой ступени используют формулу для однородной продукции:

$$n = 0,4 \cdot \sqrt{N}, \quad (10)$$

где N – общее количество упаковочных единиц данной ступени одной серии (партии).

Полученное в результате расчета по формуле (10) число, если оно окажется дробным, округляют до ближайшего целого числа в сторону увеличения. При этом полученный результат должен быть не менее 3 и не более 30.

В случае недостаточного количества упаковочных единиц для проведения испытания повторно отбирают упаковочные единицы, как указано выше.

Из отобранных на последней ступени упаковочных единиц после контроля по внешнему виду берут пробу для исследования

лекарственного средства на соответствие требованиям, установленным производителем в количестве, необходимом для проведения анализа (с учетом необходимости проведения всех требуемых измерений, параллельных определений и т. п.).

Если подлинность однородной продукции достоверна, то количество отбираемых упаковочных единиц рассчитывают по формуле

$$n = 1 + \sqrt{N}. \quad (11)$$

Полученное в результате расчета значение округляют в сторону увеличения или уменьшения до ближайшего целого числа. Если упаковочных единиц меньше 5, то отбираются все единицы.

Если продукция неоднородная и (или) получена из неизвестного источника, то для расчета количества отбираемых упаковочных единиц используют формулу

$$n = 1,5 \cdot \sqrt{N}. \quad (12)$$

Полученное значение n округляют в сторону увеличения до ближайшего целого числа.

Лекарственные препараты одной серии одного производителя, полученные от одного поставщика, считаются однородными.

Требования к отбору проб материалов

Проба материалов должна представлять собой объединенные точечные пробы, взятые примерно в равных количествах, смешанные и, при необходимости, уменьшенные до массы (объема) образца, необходимой для испытания продукции на соответствие установленным требованиям.

Если каждую точечную пробу анализируют по отдельности, то их массы (объемы) могут быть неодинаковыми, но не менее количества, необходимого для проведения конкретного испытания.

Для отбора проб применяют пробоотборники, соответствующие физическому состоянию, виду упаковки продукции, изготовленные из материала, который не загрязняет продукцию и не реагирует с ней. Вместимость пробоотборника должна быть достаточной для отбора всей точечной пробы, а его конструкция доступна для очистки. Используемые пробоотборники должны быть чисты-

ми и сухими. При отборе проб для определения микробиологической чистоты пробоотборник должен быть стерильным.

Отбор точечных проб проводят подходящим пробоотборником с разных уровней: верхнего, среднего и нижнего слоев каждой отобранной упаковочной единицы. Для отбора проб жидкостей их сначала тщательно перемешивают. Если перемешивание затруднено (например, жидкость находится в большой емкости), точечные пробы отбирают без перемешивания из разных слоев.

В случае отбора проб продукции для проверки ее однородности точечные пробы сыпучей, вязкой, гетерогенной продукции исследуют по отдельности и при внешнем осмотре убеждаются в однородности отобранных точечных проб. Признаками неоднородности могут быть различия по форме, размеру или цвету частиц твердого вещества; влажные корки на гигроскопических веществах; обнаруженные твердые вещества в жидкостях; расслоение жидкостей и др.

Если точечные пробы однородны, то их объединяют, тщательно перемешивая, на чистой сухой поверхности или в подходящей емкости для получения объединенной пробы.

При необходимости для деления (уменьшения) объединенной пробы применяют ручные или автоматизированные методы.

Упаковка, маркировка, хранение отобранных образцов

Отобранные пробы лекарственных средств и материалов помещают в подготовленную тару и (или) упаковывают, при необходимости пломбируют или опечатывают на месте отбора.

Упаковка должна обеспечивать пригодность пробы для проведения последующих испытаний и не изменять исследуемые показатели качества при транспортировании и хранении.

Пробы, прошедшие отбор, идентифицируют с помощью единой маркировки и оформляют актом отбора, включающим дату, время и место отбора, условия окружающей среды при отборе, фамилию, имя и отчество лица, проводившего отбор, и другую необходимую информацию.

До и после проведения измерений пробы должны храниться в отдельном помещении в соответствии с установленными требованиями. В помещении должны быть созданы условия, обеспечивающие сохранность проб в течение срока хранения.

Упаковочные единицы, из которых были отобраны пробы, должны быть аккуратно вскрыты и закрыты; на них должна быть нанесена маркировка, показывающая, что из этой упаковки (тары) были взяты пробы, и указано оставшееся количество анализируемого объекта.

Если для отбора пробы был сделан прокол упаковки, то после отбора необходимо запечатать место прокола и промаркировать.

Лабораторная работа 16

Определение аскорбиновой кислоты

Витамин С (аскорбиновая кислота) является двухосновной кислотой (рис. 6). Исходя из значений соответствующих констант кислотности ($K_1 = 6,8 \cdot 10^{-5}$ и $K_2 = 2,7 \cdot 10^{-12}$) можно заключить, что фактически можно оттитровать ее только по первой ступени, используя индикатор, изменяющий окраску в щелочной области рН, например фенолфталеин. В некоторых лекарственных формах, используя кислотные свойства растворов аскорбиновой кислоты, возможно ее определение методом кислотно-основного титрования. Однако такой метод определения имеет некоторые недостатки, которые связаны с протеканием гидролиза лактонного кольца, что в свою очередь может приводить к завышенным результатам титрования.

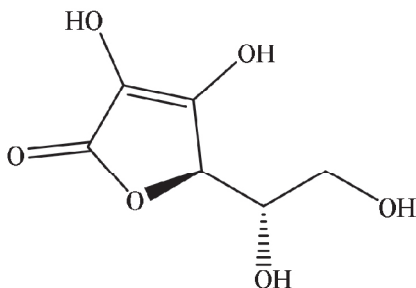


Рис. 6. Структурная формула аскорбиновой кислоты

Посуда, реактивы и оборудование:

- мерная колба вместимостью 100,0 см³;
- коническая колба вместимостью 250 см³;
- пипетка вместимостью 10,0 см³;
- гидроксид натрия, стандартный раствор с концентрацией 0,1000 моль/дм³;
- индикатор фенолфталеин, раствор в 60 %-ном этаноле с массовой концентрацией 0,1 %;
- дистиллированная вода;
- коммерческий препарат аскорбиновой кислоты;
- весы аналитические.

Подготовка к анализу

Приготовление и стандартизация раствора гидроксида натрия

Приготовление и стандартизацию гидроксида натрия проводят аналогично описанной ранее методике в лабораторной работе 8 «Определение общей концентрации катионов в воде с помощью ионообменной хроматографии».

Выполнение работы

На аналитических весах отбирают навеску фармацевтического препарата аскорбиновой кислоты (1,5–2,0 г), количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 100,0 см³ и растворяют ее в воде. В коническую колбу для титрования вносят 10,0 см³ приготовленного раствора, добавляют 2–3 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Рассчитывают массовую долю аскорбиновой кислоты в фармацевтическом препарате $\omega_{\text{АК}}$, %:

$$\omega_{\text{АК}} = \frac{(C \cdot V)_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{АК}}}{10 \cdot g} \cdot 100 \%, \quad (13)$$

где C_{NaOH} – концентрация гидроксида натрия, моль/дм³; V_{NaOH} – объем раствора гидроксида натрия, затраченного на титрование, см³; $M_{\text{АК}}$ – молярная масса аскорбиновой кислоты, г/моль; g – масса навески фармацевтического препарата, взятого для анализа, г.

Лабораторная работа 17

Определение пероксида водорода в составе гидроперита

Пероксид водорода используется в составе фармацевтических препаратов благодаря своим окислительным свойствам и безвредности продукта его восстановления – воды. В клетках под влиянием различных ферментов пероксид водорода разлагается на воду и кислород, который обладает дезодорирующими, противомикробными и депигментирующими свойствами. Растворы пероксида водорода оказывают местное кровоостанавливающее действие, а при больших концентрациях – прижигающее.

Гидроперит – лекарственный препарат, представляющий собой таблетки для приготовления раствора для местного и наружного применения. По химическому строению является комплексным соединением мочевины с пероксидом водорода. Определение пероксида водорода в составе гидроперита основано на его окислении перманганатом калия.

Посуда, реактивы и оборудование:

- мерная колба вместимостью 100,0 см³;
- пипетка вместимостью 10,0 см³;
- мерный цилиндр вместимостью 10 см³;
- фарфоровая ступка и пестик;
- гидроперит в таблетках;
- перманганат калия, раствор с концентрацией 0,05 н;
- щавелевая кислота, фиксанал или х. ч.;
- серная кислота, раствор с концентрацией 1 моль/дм³;
- весы аналитические.

Подготовка к анализу

Стандартизация раствора перманганата калия

Стандартизацию перманганата калия проводят по щавелевой кислоте. Для этого готовят из фиксанала или точной навески раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 0,05 н. Затем в конические колбы для титрования помещают аликвотные порции 20,0 см³ приго-

товленного раствора щавелевой кислоты, добавляют 5 см³ серной кислоты и разбавляют до 100 см³ дистиллированной водой. Полученные растворы нагревают до 80 °С и титруют (*медленно!*) раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течении 1 мин. По результатам титрования рассчитывают точную концентрацию перманганата калия.

Выполнение работы

Таблетку гидроперита делят на несколько частей, растирают в фарфоровой ступке и взвешивают на аналитических весах часть массой приблизительно 0,3 г. Количественно переносят навеску гидроперита в мерную колбу вместимостью 100,0 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. В коническую колбу для титрования вносят 10,0 см³ полученного раствора, добавляют 10 см³ серной кислоты и титруют раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. По результатам титрования рассчитывают массовую долю пероксида водорода в гидроперите.

Лабораторная работа 18

Определение аспирина методом ТСХ

Продуктом гидролиза ацетилсалициловой кислоты (рис. 7), который может протекать при неправильном хранении аспирина, является комплекс салициловая кислота – фенол, который образует с железом (III) комплекс фиолетового цвета. При этом сама ацетилсалициловая кислота (рис. 8) с железом (III) комплексов не образует. При условии использования в качестве подвижной фазы водного раствора хлорида железа (III) можно разделять аспирин и комплексы салициловой кислоты с железом. Это в свою очередь позволит сделать вывод о качестве и чистоте фармацевтического препарата аспирина.

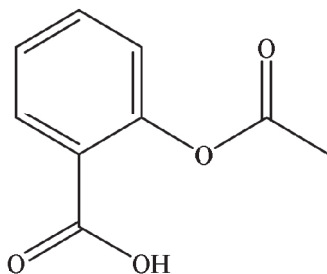


Рис. 7. Структурная формула ацетилсалициловой кислоты

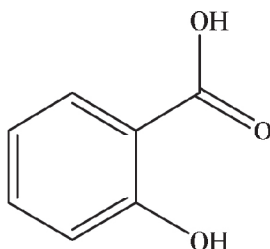


Рис. 8. Структурная формула салициловой кислоты

Посуда, реактивы и оборудование:

- фарфоровая чашка;
- фарфоровая ступка с пестиком;
- стеклянная палочка;
- простой карандаш;
- мерный цилиндр вместимостью 20 см³;
- фармацевтический препарат «Аспирин»;
- спирт этиловый;
- салициловая кислота, спиртовой раствор с концентрацией 0,1 моль/дм³;
- хлорид железа (III), водный раствор с массовой долей 10 %;
- гидроксид натрия, стандартный раствор с концентрацией 0,1 моль/дм³;
- дистиллированная вода;
- камера для тонкослойной хроматографии с притертой крышкой или эксикатор;

- пластины «Sorbfil» или «Silufol» (сорбент – силикагель);
- сушильный шкаф.

Выполнение работы

Таблетку аспирина делят на две половины и измельчают в фарфоровой ступке. Одну половину помещают в фарфоровую чашку для выпаривания, добавляют 1–2 см³ дистиллированной воды, 2 капли 0,1 моль/дм³ раствора гидроксида натрия и помещают в сушильный шкаф (80–90 °С) на 15–20 мин для испарения воды. Остаток охлаждают до комнатной температуры и растворяют в 7 см³ этанола, перемешивая стеклянной палочкой. Для приготовления стандартного раствора ацетилсалициловой кислоты другую половину таблетки растворяют в 7 см³ этанола.

На пластине для ТСХ на расстоянии 1 см от края осторожно (!), без нажима простым карандашом параллельно нижнему краю пластины проводят стартовую линию. На линии старта карандашом намечают 3 точки, равно отстоящие друг от друга и от краев пластины. Расстояние между точками и до края пластины не должно быть менее 1 см. С помощью капилляра в намеченные точки наносят гидролизированный раствор аспирина, раствор салициловой кислоты и стандартный раствор ацетилсалициловой кислоты. Диаметр пятен должен составлять около 2 мм.

В хроматографическую камеру наливают раствор хлорида железа (III) и помещают в нее пластинку с нанесенными пробами таким образом, чтобы линия старта была выше уровня подвижной фазы. Ждут развития хроматограммы в течение 5–10 мин. Процесс прекращают, когда растворитель пройдет от линии старта расстояние не менее 4 см. После этого пластину вынимают, карандашом отмечают линию фронта подвижной фазы и помещают в сушильный шкаф. Через 5 мин вынимают пластину из шкафа и помещают ее слоем адсорбента вниз на фильтровальную бумагу, предварительно смоченную раствором хлорида железа (III). Качественный состав в исследуемой пробе определяют, сопоставляя положение пятен стандартного раствора салициловой кислоты с положением пятен анализируемых веществ.

На основании полученных данных делают вывод о степени гидролиза аспирина, который в свою очередь влияет на чистоту фармацевтического препарата.

Лабораторная работа 19

Определение кофеина в препарате «Цитрамон П» методом мицеллярной электрокинетической хроматографии

Лекарственный препарат «Цитрамон П» применяется для снятия болевого и лихорадочного синдромов при головной боли, мигрени, зубной боли, а также острых респираторных заболеваниях, в том числе гриппе. В его состав входит ацетилсалициловая кислота (обладает жаропонижающим и противовоспалительным действием), парацетамол (анальгетик, также обладает жаропонижающим и противовоспалительным действием) и кофеин (расширяет кровеносные сосуды мозга).

Кофеин (1,3,7-триметилксантин) является алкалоидом пуринового ряда (рис. 9). Он плохо растворим в холодной воде, но хорошо растворяется в горячей. Его растворы имеют нейтральную реакцию.

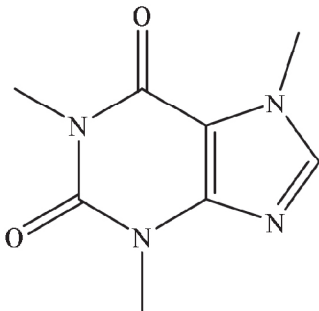


Рис. 9. Структурная формула кофеина

Определение кофеина методом капиллярного зонного электрофореза затрудняется тем, что данное вещество не диссоциирует в водных растворах и движется в капилляре вместе с электроосмо-

тическим потоком. Однако возможно определение кофеина в варианте мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ), при котором подвижность незаряженных аналитов зависит от их способности распределяться между двумя подвижными фазами: гидрофильной – раствором фонового электролита – и гидрофобной – мицеллами поверхностно-активного вещества. Мицеллы додецилсульфата натрия (ДДСН), обладая отрицательным зарядом на поверхности, движутся к аноду. Чем выше сродство аналита к мицеллярной фазе, тем больше его электрофоретическая подвижность.

Детектирование проводят по собственному поглощению кофеина при длине волны 254 нм.

Посуда, реактивы и оборудование:

- мерные колбы вместимостью 25,0 и 250,0 см³;
- пипетки вместимостью 2,0; 5,0 и 10,0 см³;
- пробирки Эппендорфа вместимостью 1,5 см³;
- пластиковая посуда с закрывающейся крышкой (*виалы*);
- кофеин безводный, х. ч.;
- гидроксид натрия, х. ч.;
- хлороводородная кислота, концентрированная;
- тетраборат натрия десятиводный, х. ч.;
- додецилсульфат натрия, х. ч.;
- дистиллированная вода;
- целлюлозно-ацетатные фильтры, диаметр 25 мм, размер пор 25–45 мкм;
- центрифуга;
- весы аналитические;
- система капиллярного электрофореза «Капель-105М».

Подготовка к анализу

Приготовление раствора гидроксида натрия с массовой концентрацией 20 г/дм³

В мерную колбу вместимостью 25,0 см³ помещают 10–15 см³ дистиллированной воды, 0,5 г гидроксида натрия, тщательно перемешивают. По окончании растворения доводят водой до метки.

Раствор хранят в сосуде из полиэтилена с плотно завинчивающейся крышкой.

Приготовление раствора тетрабората натрия с концентрацией 0,1 моль/дм³

В мерной колбе вместимостью 25,0 см³ растворяют 0,477 г Na₂B₄O₇ · 10H₂O в дистиллированной воде и доводят раствор до метки.

Приготовление раствора ДДСН с молярной концентрацией 0,2 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 25,0 см³ помещают 1,44 г додецилсульфата натрия (ДДСН), добавляют 10 см³ дистиллированной воды, тщательно перемешивают, выдерживают на водяной бане при температуре от 40 до 45 °С до полного растворения и после охлаждения доводят до метки дистиллированной водой.

Приготовление фонового электролита

В мерную колбу вместимостью 25,0 см³ помещают по 5 см³ растворов тетрабората натрия, ДДСН и доводят до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают и фильтруют через целлюлозно-ацетатный фильтр в пластиковую виалу с завинчивающейся крышкой, отбрасывая первые 2 см³ фильтрата. Перед использованием фоновый электролит центрифугируют при частоте вращения 5000 об/мин в течение 3–5 мин.

Приготовление исходного раствора кофеина

В мерную колбу вместимостью 25,0 см³ помещают 25 мг безводного кофеина, растворяют его в дистиллированной воде, доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

Выполнение работы

Готовят серию градуировочных растворов с массовыми концентрациями кофеина 250, 100, 20 и 5 мг/дм³ разбавлением исходного раствора кофеина.

Таблетку лекарственного препарата измельчают в ступке, переносят в мерную колбу вместимостью 250,0 см³ и растворяют в дистиллированной воде. Доводят раствор водой до метки, тщательно

перемешивают. Перед измерениями раствор фильтруют через целлюлозно-ацетатный фильтр в пластиковую вialу с закручивающейся крышкой, отбрасывая первые 2 см³ фильтрата.

Перед началом работы капилляр последовательно промывают по 3 мин раствором гидроксида натрия и дистиллированной водой и 10 мин фоновым электролитом. Затем промывают капилляр фоновым электролитом при напряжении +25 кВ в течение 5 мин.

Между анализами капилляр промывают фоновым электролитом в течение 3 мин. После завершения работы капилляр промывают 10 мин дистиллированной водой. Концы капилляра оставляют погруженными в воду.

Проведение электрофоретического анализа и обработка результатов

Градуировочные смеси и раствор пробы анализируют при следующих параметрах: ввод пробы гидродинамический, 10 с, 30 мбар; напряжение +25 кВ, температура 20 °С, длина волны детектирования 254 нм, время анализа 7 мин.

На полученных ЭФГ размечают пик, соответствующий кофеину. Определяют концентрацию кофеина в растворе пробы с помощью градуировочного графика и рассчитывают массовую долю кофеина в лекарственном препарате. Сравнивают полученное значение с содержанием, заявленным производителем.

Лабораторная работа 20

Определение содержания парацетамола, кофеина и ацетилсалициловой кислоты в лекарственном препарате «Цитрамон П» методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

В настоящее время основным методом качественного и количественного контроля при производстве фармацевтических препаратов является метод ВЭЖХ. Выбор именно этого метода обусловлен тем, что большинство лекарственных субстанций являются

малолетучими и термически нестабильными веществами, поэтому метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ), где в качестве подвижной фазы используется газ и анализируемые вещества подвергаются значительному температурному нагреву, в данном случае неприемлем. Кроме того, зачастую лекарственные субстанции полярны, производятся в виде солей для лучшей растворимости, а новейшие разработки – это энантиомерно чистые соединения, и здесь для ВЭЖХ пока нет альтернативы.

Посуда, реактивы и оборудование:

- мерные колбы вместимостью 25,0; 50,0; 100,0; 1000,0 см³;
- мерный цилиндр вместимостью 500 см³;
- пипетки градуированные вместимостью 2,0 и 5,0 см³;
- микрошприцы для ВЭЖХ вместимостью 10 мм³;
- химический стакан вместимостью 50 см³;
- кислота ортофосфорная, х. ч. или ч. д. а.;
- ацетонитрил, х. ч.;
- парацетамол, х. ч.;
- кофеин безводный, х. ч.;
- кислота ацетилсалициловая, х. ч.;
- вода деионизованная;
- установка для вакуумной фильтрации и дегазации подвижной фазы;
- фильтры мембранные тефлоновые с размером пор 0,4–0,5 мкм, диаметром 47 мм;
- мембранный вакуумный насос, создающий вакуум от 240 мм рт. ст. и ниже;
- жидкостный хроматограф LC-20 фирмы Shimadzu с колонкой длиной 250 мм и диаметром 4,6 мм, заполненной обращенно-фазным сорбентом C18 с диаметром частиц 5 мкм;
- весы аналитические;
- ультразвуковая баня;
- воронки для фильтрования;
- фильтровальная бумага;
- фарфоровая ступка с пестиком.

Основные параметры настройки хроматографа:

- подвижная фаза А: 10 % ацетонитрила – 90 % раствора ортофосфорной кислоты в воде с массовой долей 0,12 %;
- подвижная фаза Б: 50 % ацетонитрила – 50 % раствора ортофосфорной кислоты в воде с массовой долей 0,12 %;
- линейный градиент от 100 % раствора А до 100 % раствора Б за 20 мин;
- скорость потока: 0,9–1,0 см³/мин;
- детектирование по поглощению в УФ-области спектра при длине волны 280 нм;
- инжестируемый объем образца – 10 мм³.

Выполнение работы

Приготовление растворов

Приготовление раствора А. В мерную колбу вместимостью 1000,0 см³ наливают около 900 см³ деионизованной воды. С помощью градуированной пипетки вместимостью 2,0 см³ добавляют 1,5 см³ ортофосфорной кислоты. С помощью мерного цилиндра прибавляют 100 см³ ацетонитрила. Раствор доводят до метки деионизованной водой, перемешивают и отфильтровывают на установке для фильтрации и дегазации подвижной фазы через тефлоновый мембранный фильтр.

Приготовление раствора Б. В мерную колбу вместимостью 1000,0 см³ наливают около 400 см³ деионизованной воды, с помощью пипетки добавляют 1,5 см³ ортофосфорной кислоты, раствор перемешивают и с помощью мерного цилиндра приливают 500 см³ ацетонитрила. Раствор в колбе доводят деионизованной водой до метки, тщательно перемешивают и отфильтровывают на установке для фильтрации и дегазации подвижной фазы через тефлоновый мембранный фильтр.

Далее готовые растворы А и Б (примерно по 500 см³ каждого) наливают в специальные емкости хроматографа, подключенные, соответственно, к каналам А и Б градиентного насоса.

Приготовление исходного раствора кофеина. Точную навеску кофеина массой около 0,15 г помещают в мерную колбу вместимостью 25,0 см³, прибавляют около 10 см³ ацетонитрила, поме-

щают в ультразвуковую баню на 10–15 мин, доводят объем раствора ацетонитрилом до метки и перемешивают.

Приготовление рабочего стандартного раствора (РСР). Точные навески парацетамола и ацетилсалициловой кислоты массами около 0,05 г помещают в мерную колбу вместимостью 100,0 см³, прибавляют около 10 см³ ацетонитрила. Раствор помещают в ультразвуковую баню на 10–15 мин. Затем прибавляют 1,0 см³ исходного раствора кофеина, доводят объем раствора подвижной фазой А до метки и перемешивают.

Подготовка пробы

Десять таблеток «Цитрамона П» взвешивают, определяют среднюю массу одной таблетки, помещают в фарфоровую ступку и растирают с помощью фарфорового пестика. На аналитических весах взвешивают около 0,55 г порошка растертых таблеток и переносят в мерную колбу вместимостью 50,0 см³. Прибавляют около 40 см³ ацетонитрила, колбу помещают в ультразвуковую баню на 20–25 мин. Затем доводят раствор ацетонитрилом до метки и снова помещают в ультразвуковую баню на 5 мин. После этого выдерживают суспензию 5 мин без перемешивания. Пипеткой отбирают 2,5 см³ надосадочной жидкости в мерную колбу вместимостью 25 см³, доводят раствор подвижной фазой А до метки, перемешивают и фильтруют через бумажный фильтр в стакан вместимостью 50 см³. Раствор используют свежеприготовленным.

Выполнение хроматографического анализа

Включают жидкостный хроматограф, устанавливают рабочие параметры для данной методики, колонку уравнивают подвижной фазой А до достижения стабильной базовой линии. Микрошприцем для ВЭЖХ или с помощью автосамплера (если он установлен на данный прибор) вводят в инжектор хроматографа 10 мм³ раствора РСР и элюируют в режиме линейного градиента от соотношения растворов А и Б 100 : 0 до соотношения растворов А и Б 0 : 100 за 20 мин. Регистрируют хроматограмму. Хроматографирование раствора РСР повторяют еще дважды.

По результатам трех параллельных определений рассчитывают среднее время удерживания, площади и высоты хромато-

графических пиков парацетамола, кофеина и ацетилсалициловой кислоты.

Вводят в хроматограф 10 мм³ анализируемого раствора препарата «Цитрамон П». Регистрируют хроматограмму при тех же условиях, что и для раствора РСР. Повторяют хроматографирование еще дважды.

Обработка результатов

Массу парацетамола и ацетилсалициловой кислоты в одной таблетке X , г, вычисляют по формуле

$$X = \frac{S_1 \cdot a_0 \cdot b \cdot 5}{S_0 \cdot a_1}, \quad (14)$$

где S_1 – площадь хроматографического пика соответствующего компонента на хроматограмме испытуемого раствора; S_0 – площадь хроматографического пика соответствующего компонента на хроматограмме раствора РСР; a_1 – масса порошка растертых таблеток, г; a_0 – масса соответствующего компонента в РСР, г; b – средняя масса таблетки, г.

Массу кофеина в одной таблетке X , г, вычисляют по формуле

$$X = \frac{S_1 \cdot a_0 \cdot b \cdot 1,093}{S_0 \cdot a_1}, \quad (15)$$

где S_1 – площадь хроматографического пика кофеина на хроматограмме испытуемого раствора; S_0 – площадь хроматографического пика кофеина на хроматограмме раствора РСР; a_1 – масса порошка растертых таблеток, г; a_0 – масса кофеина в РСР, г; b – средняя масса таблетки, г; 1,093 – фактор пересчета безводного кофеина на кофеина моногидрат.

За результат анализа принимают среднее значение из результатов трех параллельных определений.

Результаты считаются достоверными, если:

- относительная погрешность количественного определения не превышает 2,5 %;

- времена удерживания пиков на хроматограмме испытуемого раствора совпадают с временами удерживания пиков парацета-

мола, кофеина и ацетилсалициловой кислоты на хроматограмме раствора РСР с точностью не менее 98 %;

– эффективность колонки (N) для пика парацетамола составляет не менее 2 500 теоретических тарелок;

– фактор разрешения (R_s) пиков парацетамола и кофеина не менее 2,5.

Расчет числа теоретических тарелок выполняют по формуле

$$N = \frac{5,54 \cdot t_{pc}^2}{W_{1/2}^2}, \quad (16)$$

где t_{pc} – время удерживания парацетамола, мин; $W_{1/2}$ – ширина пика парацетамола, измеренная на половине высоты, мин.

Разрешение пиков рассчитывают по формуле

$$R_s = \frac{2 \cdot (t_{pc} - t_{cf})}{W_{pc} + W_{cf}}, \quad (17)$$

где t_{pc} – время удерживания парацетамола, мин; t_{cf} – время удерживания кофеина, мин; W_{pc} – ширина хроматографического пика парацетамола, измеренная при экстраполяции относительно прямых участков на базовую линию, мин; W_{cf} – ширина хроматографического пика кофеина, измеренная при экстраполяции относительно прямых участков на базовую линию, мин.

Лабораторная работа 21

Определение гидрохлорида папаверина и дибазола в смеси

Папазол – фармацевтический препарат, в состав которого входят папаверин и дибазол. Эти соединения являются спазмолитическими средствами, оказывают гипотензивное действие. Оба соединения характеризуются светопоглощением в УФ-диапазоне, но максимумы полос поглощения не совпадают. Анализ растворов, содержащих дибазол и папаверин, основан на измерении их светопоглощения при выбранных длинах волн и решении системы

уравнений относительно концентраций компонентов. Длины волн для анализа выбирают таким образом, чтобы различие в коэффициентах поглощения отдельных компонентов было как можно больше.

Посуда, реактивы и оборудование:

- мерные колбы вместимостью 50,0; 100,0 см³;
- пипетки вместимостью 1,0; 5,0 см³;
- гидрохлорид папаверина, раствор с массовой концентрацией 0,4 г/дм³;
- дибазол, раствор с массовой концентрацией 0,2 мг/дм³;
- хлороводородная кислота, раствор с концентрацией 0,1 моль/дм³;
- дистиллированная вода;
- кварцевые кюветы;
- спектрофотометр «UNICO 2800»;
- весы аналитические;
- стеклянная палочка;
- бумажный фильтр «синяя лента»;

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов гидрохлорида папаверина и дибазола

Таблетку папаверина и дибазола взвешивают на аналитических весах и растворяют в 100,0 см³ дистиллированной воды. Приготовленные растворы фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента».

Построение градуировочных графиков и спектров поглощения

В мерные колбы вместимостью 50,0 см³ вносят стандартный раствор папаверина гидрохлорида объемом 0,1–0,8 см³, добавляют 5 см³ хлороводородной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой. Для приготовления растворов дибазола в мерные колбы вместимостью 50,0 см³ вносят стандартный раствор дибазола объемом 1,0–5,0 см³, добавляют 5 см³ хлороводородной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Регистрируют спектры поглощения растворов папаверина и дибазола в интервале 200–350 нм с шагом 5 нм. В качестве раствора сравнения используют хлороводородную кислоту. По полученным зависимостям выбирают значения длин волн, соответствующих максимальному светопоглощению гидрохлорида папаверина и дибазола, как правило, 250 и 270 нм. При выбранных значениях длин волн экспериментально получают зависимости оптической плотности растворов папаверина гидрохлорида и дибазола от их концентрации. По полученным зависимостям определяют значения молярных коэффициентов поглощения для исследуемых соединений.

Определение содержания папаверина и дибазола в анализируемой пробе

Таблетку папазола взвешивают на аналитических весах и растворяют в 100,0 см³ дистиллированной воды. Приготовленный раствор фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента». Затем 1,0 см³ раствора помещают в колбу объемом 100,0 см³, добавляют 10 см³ хлороводородной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Измеряют оптические плотности при выбранных значениях длин волн. Концентрации папаверина и дибазола в фильтрате находят, решая систему линейных уравнений:

$$\begin{cases} A^{250} = \frac{(\varepsilon_{\text{ДБ}}^{250} \cdot C_{\text{ДБ}} + \varepsilon_{\text{ПГХ}}^{250} \cdot C_{\text{ПГХ}})}{l} \\ A^{270} = \frac{(\varepsilon_{\text{ДБ}}^{270} \cdot C_{\text{ДБ}} + \varepsilon_{\text{ПГХ}}^{270} \cdot C_{\text{ПГХ}})}{l} \end{cases}, \quad (18)$$

где $\varepsilon_{\text{ДБ}}^{250}$, $\varepsilon_{\text{ПГХ}}^{250}$ – массовые коэффициенты поглощения гидрохлорида дибазола и папаверина при длине волны 250 нм, % · см⁻¹; $\varepsilon_{\text{ДБ}}^{270}$, $\varepsilon_{\text{ПГХ}}^{270}$ – массовые коэффициенты поглощения гидрохлорида дибазола и папаверина при длине волны 270 нм, % · см⁻¹; A^{250} – оптическая плотность раствора гидрохлорида папаверина при длине волны 250 нм;

A^{270} – оптическая плотность раствора гидрохлорида дибазола при длине волны 270 нм; $C_{\text{дб}}$ – массовая доля гидрохлорида дибазола в растворе, %; $C_{\text{пгх}}$ – массовая доля гидрохлорида папаверина, %; l – толщина кюветы для измерений, см.

Пересчитывают содержание папаверина и дибазола на массу компонентов в 1 таблетке и сравнивают полученные значения с данными, указанными производителем.

Лабораторная работа 22

Определение хлороводородной кислоты в препарате «Ацидин-пепсин» методом кулонометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования

Препарат «Ацидин-пепсин» – лекарственное средство, используемое в терапии гипо- и анацидного гастрита. Основными действующими веществами в его составе являются пепсин и гидрохлорид бетаина, в результате гидролиза которого образуется хлороводородная кислота, повышающая кислотность желудочного сока. Для определения малых количеств хлороводородной кислоты можно использовать метод кулонометрического титрования с визуальной или потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

Определение кислот проводится титрованием гидроксид-ионами, электрогенерированными из воды на платиновом катоде. Для повышения электропроводности раствора в него вводят сильный инертный электролит. Примеси кислотного характера из фонового раствора перед титрованием устраняют проведением предэлектролиза. Титрование анализируемой пробы и предэлектролиз фонового раствора проводят до одного и того же значения кислотности среды, например, до $\text{pH} \sim 8$.

Посуда, реактивы и оборудование:

- химические стаканы вместимостью 50 и 100 см³;
- мерный цилиндр вместимостью 25 см³;
- пипетки вместимостью 5,0 и 10,0 см³;
- сульфат калия, раствор с массовой долей 10 %;
- хлороводородная кислота, раствор с концентрацией 0,01 моль/дм³;
- дистиллированная вода;
- таблетки препарата «Ацидин-пепсин»;
- лабораторный электрохимический стенд;
- платиновый генераторный электрод;
- вспомогательный стеклоуглеродный электрод;
- анодное отделение (ячейка с мембраной) для вспомогательного стеклоуглеродного электрода с 10 %-ным раствором сульфата калия (или солевой мостик);
- индикаторный стеклянный рН-чувствительный электрод;
- хлорсеребряный электрод сравнения;
- весы аналитические;
- фарфоровая ступка с пестиком.

Выполнение работы

Приготовление анализируемого раствора из лекарственного препарата

Таблетку препарата «Ацидин-пепсин» растирают в фарфоровой ступке и взвешивают на аналитических весах. В мерную колбу вместимостью 100,0 см³ помещают точную навеску порошка растертых таблеток массой около 0,2500 г, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Калибровка электродов

Этот процесс проводят по трем буферным растворам, например, с рН 1,68; 4,01 и 9,18. В стакан наливают выбранный буферный раствор так, чтобы электроды были погружены в раствор примерно на 2 см. На верхней панели главного окна программы нажимают кнопку «Градуировка рХ». В появившемся диалоговом окне «Калибровка» в строку «рН буферного раствора» вводят значение кислотности среды первого буферного раствора.

Нажимают кнопку «Старт», при этом происходит измерение потенциала индикаторного электрода. Для контроля установления величины потенциала предусмотрена индикаторная метка «Потенциал, В», в которой отображается численное значение величины потенциала в реальном масштабе времени. После установления текущего значения потенциала фиксируют его нажатием кнопки «Стоп». При этом на графике зависимости «рН – Потенциал, В» появляется первая точка. Поднимают держатель электродов вверх. Промывают электроды дистиллированной водой, осторожно удаляя с них капли фильтровальной бумагой. В стакан для титрования помещают следующий буферный раствор, устанавливают стаканчик на основание станда, опускают держатель электродов вниз. Не закрывая окно «Калибровка», по аналогичной процедуре, начиная с ввода соответствующего значения рН, проводят измерение потенциала электрода во втором буферном растворе. Таким образом получают графическую линейную зависимость рН от потенциала.

Проведение предэлектрoлиза

В стакан для титрования вносят 25 см³ раствора сульфата калия, разбавляют раствор дистиллированной водой и погружают электроды. Измеряют исходное значение рН раствора без генерации титранта: в диалоговом окне «Текущие установки» отключают источник тока и активируют кнопку «Старт», измеряемое значение рН отображается на графике зависимости рН от времени. После установления регистрируемого параметра рН, не нажимая кнопку «Стоп», активируют источник тока в генераторной цепи, подтверждают изменение параметра нажатием клавиши «Применить» в окне «Регистрация» и проводят предэлектрoлиз до рН ~ 8. Заканчивают предэлектрoлиз нажатием кнопки «Стоп». Таким образом получают первую контрольную точку регистрируемого параметра Q , когда «Объем прилитого титранта» равен нулю.

Титрование хлороводородной кислоты

В катодное отделение (стакан для кулонометрического титрования) помещают 10,0 см³ приготовленного раствора, полученного ранее («Приготовление анализируемого раствора из лекарственного препарата») и добавляют 20 см³ раствора сульфата калия

с массовой долей 10 %. Погружают в стакан электроды так, чтобы они были погружены в раствор примерно на 2 см. Затем в диалоговом окне «Текущие установки» в ячейке «Приливаемый объем титранта» вводят численное значение объема. На панели управления нажимают кнопку «Продолжить» и измеряют рН раствора с отключенным источником тока в генераторной цепи. После установления постоянного значения кислотности среды измерение завершают нажатием кнопки «Стоп». Активируют источник тока в генераторной цепи, задают объем прилитого раствора кислоты – «0». На панели управления активируют кнопку «Продолжить» и проводят титрование электрогенерированными гидроксид-ионами до $\text{pH} \sim 8$, как и при предэлектролизе. Измерение прекращают нажатием кнопки «Стоп». Повторяют определение с новой аликвотой исследуемого раствора несколько раз. Если титрование не закончено, а стакан переполнен, раствор выливают, стакан тщательно моют, наливают фоновый электролит и продолжают работу, начиная с предэлектролиза. Сохраняют результаты титрования. По интегральной зависимости количества электричества (Q) от времени определяют численное значение Q , которое было затрачено на генерацию титранта, необходимого для реакции с данным объемом пробы. Соответствующее значение Q , Кл, автоматически отображается в верхней части графика.

По результатам титрования рассчитывают содержание хлороводородной кислоты в составе одной таблетки, используя закон Фарадея.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Петрова Ю. С., Неудачина Л. К., Лебедева Е. Л. Анализ объектов окружающей среды : учеб.-метод. пособие. Екатеринбург, 2019. 244 с. ISBN 978-5-7996-2549-8.
2. ГОСТ Р 58575–2019. Охрана природы. Гидросфера. Качество воды. Методика разрешения конфликтов в спорных (арбитражных) ситуациях. М., 2019. 8 с.
3. ГОСТ 12.1.005–88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. М., 2008. 48 с.
4. ГН 2.2.5.2308–07. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. М., 2008. 59 с.
5. ГОСТ Р 51592–2000. Вода. Общие требования к отбору проб. М., 2008. 48 с.
6. ГОСТ Р 56237–2014. Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах. М., 2014. 40 с.
7. ГОСТ Р 57164–2016. Вода питьевая. Методы определения запаха, вкуса и мутности. М., 2016. 20 с.
8. ГОСТ 24902–81. Вода хозяйственно-питьевого назначения. Общие требования к полевым методам анализа. М., 1981. С. 242–246.
9. ISO 7027-1:2016. Качество воды. Определение мутности. Ч. 1. Количественные методы. М., 2016. 16 с.
10. ГОСТ ISO 7027-2:2019. Качество воды. Определение мутности. Ч. 2. Полуколичественные методы для оценки прозрачности воды. М., 2019. 20 с.
11. ГОСТ 31868–2012. Вода. Методы определения цветности. М., 2019. С. 1–7.
12. ГОСТ 31957–2012. Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов. М., 2019. 23 с.
13. Лакиза Н. В., Неудачина Л. К., Подкорытов А. Л. Кислотно-основное титрование : метод. указания к лабораторным работам по курсу «Аналитическая химия» для студентов II и III курса. Екатеринбург, 2009. 54 с.
14. РД 52.24.419–2019. Массовая концентрация растворенного кислорода в водах. Методика измерений йодометрическим методом. Ростов-на-Дону, 2019. 28 с.
15. ГОСТ 58797–2020. Вода питьевая, расфасованная в емкости. Определение массовой концентрации растворенного кислорода. Методика измерений. М., 2020, 12 с.

16. РД 52.24.420–2019. Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика измерений титриметрическим и амперометрическим методами. Ростов-на-Дону, 2020. 28 с.

17. Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации : Постановление Правительства РФ от 29.07.2013 г. № 644 (ред. от 28.11.2023) // КонсультантПлюс : [сайт]. URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_150474/ (дата обращения: 20.06.2024).

18. ПНД Ф 14.1:2:3.100–97. Количественный химический анализ вод. Методика измерений химического потребления кислорода в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом. М., 2016. 18 с.

19. ГОСТ 31859–2012. Вода. Метод определения химического потребления кислорода. М., 2014. 8 с.

20. ГОСТ 55684–2013. Вода питьевая. Метод определения перманганатной окисляемости. М., 2019. 15 с.

21. Друзов Ю. С., Муравьев А. Г. Экспресс-анализ экологических проб : практ. руководство. М., 2013. 424 с.

22. ГОСТ 31865–2012. Вода. Единица жесткости. М., 2019. 3 с.

23. СанПиН 2.1.4.1116–02. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества. М., 2010. 17 с.

24. ГОСТ 31954–2012. Вода питьевая. Методы определения жесткости. М., 2019. 12 с.

25. Скорик Ю. А., Неудачина Л. К. Комплексонометрический анализ неорганических веществ. Методические указания для студентов химического факультета. Екатеринбург, 2001. 30 с.

26. РД 52.24.406–2018. Массовая концентрация сульфатов в водах. Методика измерений титриметрическим методом с хлоридом бария. Ростов-на-Дону, 2018. 23 с.

27. СанПиН 2.1.4.1074–01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения. М., 2009. 28 с.

28. ГОСТ 24231–80. Цветные металлы и сплавы. Общие требования к отбору и подготовке проб для химического анализа. М., 1980. 16 с.

29. ОФС.1.1.0004. Отбор проб. Государственная фармакопея Российской Федерации XV издания // Институт фармакопеи и стандартизации в сфере обращения лекарственных средств : [сайт]. URL: <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/1/1-1/otbor-prob/> (дата обращения: 20.06.2024).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ РЕСУРСЫ, РЕКОМЕНДУЕМЫЕ К ИЗУЧЕНИЮ

Васильев В. П. Аналитическая химия : Лабораторный практикум / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина ; под ред. В. П. Васильева. – 3-е изд., стер. – Москва : Дрофа, 2006. – 414 с. – ISBN 5-358-00578-1.

Емельянова Ю. В. Спектроскопические методы анализа в аналитической химии : Практикум / Ю. В. Емельянова, М. В. Морозова, Е. С. Буянова ; под общ. ред. Е. С. Буяновой. – Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2017. – 88 с. – ISBN 978-5-7996-2154-4.

Петрова Ю. С. Анализ объектов окружающей среды : Учебно-методическое пособие / Ю. С. Петрова, Е. Л. Лебедева, Л. К. Неудачина ; под общ. ред. Е. Л. Лебедевой. – Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2019. – 244 с. – ISBN 978-5-7996-2549-8.

Электрохимические методы анализа : Руководство к лабораторному практикуму / Л. К. Неудачина., Ю. С. Петрова, Н. В. Лакиза [и др.]. – Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2014. – 136 с. – ISBN 978-5-7996-1276-4.

Основы аналитической химии : Практическое руководство / Ю. А. Барбалат, А. В. Гармаш, О. В. Моногарова [и др.]. – Москва : Лаборатория знаний, 2018. – 462 с. – ISBN 978-5-00101-143-9.

Учебное издание

Петрова Юлия Сергеевна
Лебедева Елена Леонидовна
Кузнецова Ксения Ярославовна

**ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ПРИРОДНЫХ
И ПРОМЫШЛЕННЫХ
ОБЪЕКТОВ**

Учебно-методическое пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *В. И. Попова*
Корректор *В. И. Попова*
Компьютерная верстка *Г. Б. Головиной*

Подписано в печать 26.02.2025. Формат 60×84/16.
Бумага офсетная. Цифровая печать.
Уч.-изд. л. 5,6. Усл. печ. л. 6,74. Тираж 30 экз. Заказ 22.

Издательство Уральского университета.
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ ЦСД
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ ЦСД
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
<http://print.urfu.ru>

