

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов

Составители
Ю. Р. Гиниятуллина, Н. А. Золотухина, Д. А. Баранцев

**Основы качественного и количественного анализа
природных и промышленных материалов**

**Методические указания к лабораторным работам
для студентов специальности СПО
18.02.12 Технология аналитического контроля
химических соединений**

Рекомендованы цикловой методической комиссией технологии
аналитического контроля химических соединений
в качестве электронного издания
для использования в образовательном процессе

Кемерово 2026

Рецензент:

Ченская В. В. – кандидат химических наук, заведующий кафедрой химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов

**Гиниятуллина Юлия Радиковна
Золотухина Наталья Анатольевна
Баранцев Денис Александрович**

Основы качественного и количественного анализа природных и промышленных материалов : методические указания к лабораторным работам для студентов специальности СПО 18.02.12 Технология аналитического контроля химических соединений, очной формы обучения / Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева, Кафедра химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов ; составители Ю. Р. Гиниятуллина, Н. А. Золотухина, Д. А. Баранцев. – Кемерово : КузГТУ, 2026. – 1 файл (1724 Кб). – Текст : электронный.

Приведено содержание лабораторных работ, материал, необходимый для успешного изучения МДК.

Назначение издания – помочь студентам в получении знаний по дисциплине «Основы качественного и количественного анализа природных и промышленных материалов».

© Кузбасский государственный
технический университет имени
Т. Ф. Горбачева, 2026

© Гиниятуллина Ю. Р.,
Золотухина Н. А., Баранцев Д. А.,
составление, 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА	3
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1	5
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2	10
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3	12
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4	15
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5	18
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6	20
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7	24
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8	28
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9	31
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10	33
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11	35
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12	38
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13	40
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14	42
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 15	44
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 16	47
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 17	54
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 18	57
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 19	62
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 20	66
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 21	70
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 22	72
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 23	78
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 24	82
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 25	87
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 26	89
УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	93
ПРИЛОЖЕНИЕ	96

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Указания разработаны в соответствии с требованиями федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и рабочей программы по дисциплине «Основы качественного и количественного анализа природных и промышленных материалов».

Методические указания разработаны для помощи при выполнении лабораторных работ для студентов специальности СПО 18.02.12 Технология аналитического контроля химических соединений.

В процессе занятий обобщаются, систематизируются, углубляются и конкретизируются теоретические знания, вырабатывается способность и готовность к их использованию при проведении лабораторных работ.

К работе в лаборатории допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности, а также ознакомившиеся с правилами работы в лаборатории. Студенты приступают к выполнению лабораторных работ только после сдачи минимума по технике безопасности. При выполнении лабораторного практикума студент должен строго соблюдать правила работы в химической лаборатории. За нарушение правил техники безопасности студенты отстраняются от прохождения лабораторного практикума.

Лабораторные работы приносят пользу лишь в том случае, если выполняются сознательно, а не механически. Поэтому перед каждым лабораторным занятием студент должен быть теоретически подготовлен. Для выполнения лабораторных работ студенты объединяются в бригады по два человека; состав бригады сохраняется на все время выполнения практикума.

Если нет специальных указаний преподавателя, опыты должны проводиться в точном соответствии с их описанием в данных методических указаниях.

По окончании каждого занятия, перед уходом из лаборатории, студент должен привести в порядок свое рабочее место и предъявить преподавателю результаты работы, позволяющие судить о качестве ее выполнения. Окончательное оформление работы в лабораторном журнале можно выполнить дома.

Лабораторный журнал

Результаты наблюдений студент должен записать сразу же после выполнения опыта в специальную тетрадь (лабораторный журнал).

На обложке лабораторного журнала должна быть записана фамилия студента и номер группы. Запись в журнале начинается с указания номера и названия лабораторной работы, а также даты ее выполнения. Записи должны быть краткими и четкими. В лабораторном журнале необходимо записать:

- 1) условия, при которых производится опыт;
- 2) наблюдения (образование осадка, изменение цвета раствора или осадка, выделение или поглощение теплоты, газообразование и т. д.);
- 3) уравнения происходящих реакций;
- 4) расчеты и выводы.

В случае работы с прибором следует нарисовать его схему.

Дополнительно по требованию преподавателя, студенты должны провести статистическую обработку результатов при условии, что все подгруппы исследовали один и тот же объект исследования.

Итоги выполнения лабораторных работ

Для защиты лабораторного практикума студент должен представить соответствующе оформленный лабораторный журнал и на собеседовании показать знание и понимание теоретических основ и практического выполнения работ.

Лабораторная работа № 1

Взятие лабораторной пробы сыпучего материала

Цель: Освоение методов отбора проб топлива, проведение отбора проб топлива и его подготовка к анализу.

Партия – количество топлива, отгруженное потребителю за определенный промежуток времени, среднее качество которого характеризуется одной объединенной пробой.

Объединенная проба – проба, состоящая из требуемого количества точечных проб, отобранных от партии топлива.

Точечная проба – количество топлива, отобранное из одного места однократным движением устройства для отбора проб.

Лабораторная проба – проба, полученная в результате обработки объединенной пробы до крупности 0–3 (0–10) мм и предназначенная для лабораторных исследований и для подготовки аналитических проб.

Аналитическая проба – проба, полученная в результате обработки лабораторной пробы и предназначенная для проведения анализов.

Отбор проб должен проводиться механизированным способом с применением пробоотборника. Если невозможен механизированный отбор, допускается отбор вручную. Количество точечных проб, отбираемых в объединенную пробу от партии топлива массой до 1000 т (для каменных углей и антрацитов) или партии топлива массой до 2500 т (для бурых углей, горючих сланцев и брикетов) при определении зольности, рабочей влаги и удельной теплоты сгорания соответствует 16 для обогащенного топлива и брикетов, 32 – для необогащенного топлива.

На котельной пробы отбирают из мест складирования (буртов).

При отборе, доставке к месту проведения испытания и хранения проб принимают меры, предотвращающие их засорение, измельчение и потерю.

Отбор проб угля вручную

1. Определить количество точечных проб;

2. Наметить расположение точек в соответствии со схемами, изображенными на рисунке 1, по схеме (рис. 1а) при отборе проб из вагона, бурта, по схеме (рис. 1б) – из автомашин;

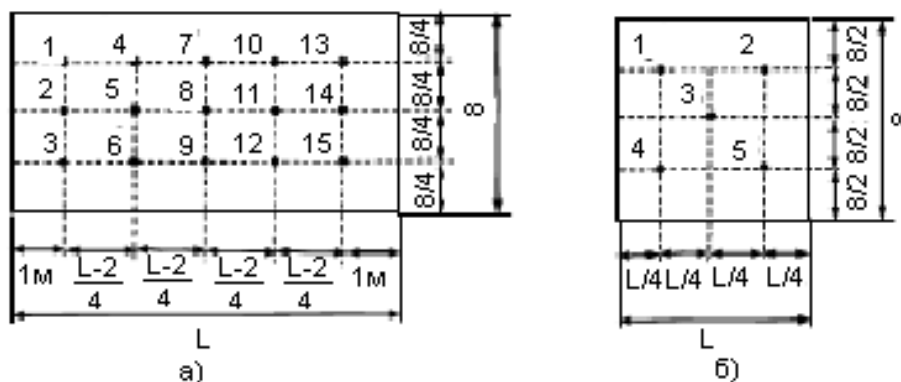


Рис. 1. Схемы расположения точек отбора точечных проб

3. В точке отбора выкопать лунку на глубину не менее 0,4 м от поверхности топлива, для брикетов не менее 0,2 м;

4. Со дна лунки произвести отбор порции топлива. Размер отбирающего приспособления (совковая лопата) должен обеспечить возможность взятия порции необходимой массы без потерь отдельных кусков, находящихся в точке отбора.

5. Отбор точечных проб проводить по схеме в шахматном порядке. При отборе проб топлива крупностью до 100 мм топливо отбирают в один прием, а от топлива крупностью более 100 мм допускается проводить отбор точечных проб в 2–3 приема. Топливо берут без выбора, включая в точечную пробу уголь, сrostки и породу.

6. После окончания отбора всех точечных проб, составляющих объединенную пробу, пробу герметично упаковать и доставить в день отбора в лабораторию.

Для замены ручного квартования можно использовать современные механические делители проб (желобковые, канатные, центробежные). Это позволяет обеспечить высокую репрезентативность (свойство выборочной совокупности представлять параметры генеральной совокупности) и воспроизводимость получаемых лабораторных проб за счет полного исключения субъективного человеческого фактора и минимизации ошибок от сегрегации материала.

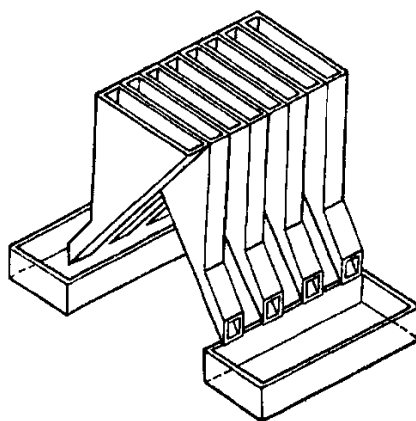


Рис. 2. Желобковый делитель

Желобковый делитель (рисунок 2) представляет собой неподвижную конструкцию из ряда V-образных желобков (секций), симметрично расположенных друг за другом. Желобки направляют падающий поток материала, последовательно разделяя его на две равные части

Экспериментальная часть

Обработка проб

В лаборатории проводится обработка объединенной пробы. Объединенную пробу измельчают в дробилке до лабораторной пробы крупностью от 0 до 3 мм или от 0 до 10 мм.

При этом должны соблюдаться меры, предотвращающие потери материала пробы и влаги, ее загрязнение, а также нарушение представительности проб.

Определение показателей качества топлива, кроме внешней влаги, проводится в аналитической пробе. Аналитическую пробу получают путем переработки лабораторной пробы. Лабораторная проба, если ее масса значительно больше 500 г, до переработки ее в аналитическую пробу сокращается. Ручное сокращение проводят последовательным квартованием. Схема ручного сокращения показана на рисунке 3. Проба после дробления может сокращаться до минимальных масс, указанных в таблице 1.

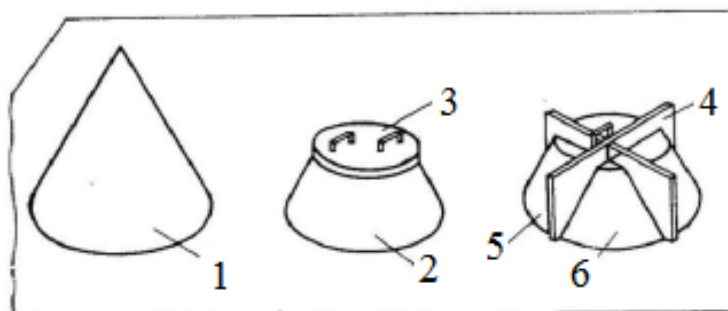


Рис. 3. Схема ручного сокращения пробы:

1 – топливо, насыпанное в виде конуса; 2 – сплюснутая проба; 3 – металлический диск; 4 – крестовина; 5 – удаляемые части пробы; 6 – оставляемые части пробы

Таблица 1

Размер кусков топлива после дробления и масса пробы
после сокращения

Размер максимальных кусков после дробления пробы, мм	Минимальная масса пробы после сокращения, для углей, кг	
	обогащенных	необогащенных
20 (25)	5	30
10 (13)	1,5	10
3 (5)	0,6	2
1,0	0,15	0,6
0,2	0,085	0,085

Примечание: В скобках указаны допускаемые размеры кусков.

Сокращение лабораторной пробы

1. Лабораторную пробу небольшими порциями через воронку, перемещающуюся на штативе, высыпать на специальный разделочный стол в виде конуса 1 (рис. 3).

2. Металлическим диском 3 надавить вертикально на вершину конуса.

3. Металлической крестовиной 4 разрезать усеченный конус на четыре равных сектора.

4. Не снимая крестовины, два противоположных сектора 5 удалить в отход.

5. Два оставшихся сектора 6 сокращают аналогичным способом до тех пор, пока масса каждого из оставшихся секторов не станет равной примерно 500 г.

6. Масса каждого экземпляра лабораторной пробы должна быть не менее 0,5 кг.

7. Приготовленные пробы пересыпают в банки из не окисляющегося материала и плотно закрывают.

Приготовление аналитической пробы топлива

Аналитическую пробу топлива получают после определения внешней влаги лабораторной пробой с последующим измельчением ее в соответствующих машинах до крупности от 0 до 0,2 мм. Измельченную аналитическую пробу перемешивают и делителем сокращают до массы, указанной в таблице 1.

Упаковка и маркировка проб.

Полученные лабораторные и аналитические пробы топлива помещают в банки, взвешивают и маркируют.

1. Взвесить банки вместе с крышками, материалом для опечатывания и этикетками. Взвешивание производят с погрешностью не более 1 г.

2. Записать на этикетках:

- номер пробы, дату отбора и обработки пробы;
- наименование пробы (товарная, контрольная, исследовательская);
- массу тары и массу брутто лабораторной или аналитической пробы;
- наименование предприятия, вид продукции, марку и сорт топлива;
- массу партии, от которой отобрана проба.

3. Поставить подпись лица, ответственного за отбор и обработку пробы.

4. Вложить одну этикетку внутрь банки, а другую закрепить на банку снаружи. Банку герметично закрыть и опечатать.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение лабораторной пробе.
2. Как осуществляют отбор пробы сыпучего материала?
3. Назовите виды проб.

4. Какие современные механические устройства (делители проб) заменяют ручное квартование? Опишите принцип их работы.
5. Почему в большинстве случаев невозможен прямой анализ исходного объекта без пробоподготовки?
6. Для чего проводят высушивание и измельчение проб?
7. Как выбор температуры сушки может повлиять на состав пробы?

Лабораторная работа № 2

Озоление проб

Цель: оценка качества твердого топлива, определение зольности твердого минерального топлива.

Зола, оставшаяся после сжигания угля или кокса на воздухе, образуется из неорганических соединений, входящих в состав угольного вещества, и из присутствующих минеральных веществ. Неорганический остаток, образующийся после полного сгорания угля чрезвычайно сложен, и варьируется в зависимости от месторождения угля, его возраста и геологических условий формирования. Однако можно выделить основные оксиды, которые всегда присутствуют в значительных количествах.

Основные оксиды, входящие в состав золы: SiO_2 40–60%, Al_2O_3 20–30%, Fe_2O_3 5–15%, CaO 1–15%, MgO 0,5–5%, Na_2O и K_2O 1–5% вместе взятые, TiO_2 0,5–2%, SO_2 0,5–10% зависит от содержания серы в угле. Также в небольших количествах могут присутствовать оксиды фосфора, марганца и другие микроэлементы.

Низкая температура плавления золы приводит к шлакованию и загрязнению теплообменных поверхностей. Влияние оксидов не прямое, а через образование сложных силикатных систем (шлаков). Как правило кислые оксиды (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) – повышают температуру плавления, тогда как основные оксиды (Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O) – понижают температуру плавления.

Метод основан на нагреве пробы на воздухе с определенной скоростью до температуры $(850 \pm 10)^\circ \text{C}$ и выдерживании при этой температуре до постоянной массы. Зольность в процентах рассчитывают по массе остатка после прокаливания.

Полученные результаты определений в подгруппах проверить на наличие промахов. Перед обработкой данных с применением методов математической статистики необходимо выявить промахи (грубые ошибки) и исключить их из числа рассматриваемых результатов.

Одним из наиболее простых является метод выявления промахов с применением Q – критерия с числом измерений $n < 10$:

$$Q = \frac{|x_1 - x_2|}{x_{\max} - x_{\min}},$$

где $x_{\max} - x_{\min}$ – размах варьирования;

x_1 – подозрительно выделяющееся значение;

x_2 – результат единичного определения, ближайший по значению к x_1 .

Полученное значение сравнивают с критическим значением $Q_{\text{крит}}$ (приложение 1) при доверительной вероятности $P = 0,95$. Если $Q > Q_{\text{крит}}$, выпадающий результат является промахом и его отбрасывают.

Оборудование: весы аналитические с точностью до 0,1 мг, муфельная печь, чашка из кварца, фарфора или платины глубиной 10–15 мм.

Экспериментальная часть

1. Подготовка пробы.

Для определения зольности используют аналитическую пробу, измельченную до размера частиц проходящих через сито с размером ячеек 200 мкм. Перед началом определения аналитическую пробу тщательно перемешивают в течение 1 мин.

2. Проведение испытания. Чистую сухую чашку взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,1 мг, равномерно распределяют 1–2 г пробы в чашке и снова взвешивают. Чашку с навеской помещают в муфельную печь при комнатной температуре. В течение 30 мин повышают температуру до 500 °С, в течение следующих 30–60 мин повышают температуру до (850 ± 10) °С и выдерживают при этой температуре 60 мин.

После прокаливания чашку вынимают из печи, накрывают крышкой и охлаждают в течение 10 мин на воздухе, а затем поме-

щают в эксикатор без осушителя. После охлаждения чашку с золой взвешивают с точностью до 0,1 мг. Прокаливание повторяют до постоянной массы.

3. Обработка результатов.

Зольность (A^a) аналитической пробы в процентах по массе вычисляют по формуле

$$A^a = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100,$$

где m_1 – масса чашки, г;

m_2 – масса чашки с пробой, г;

m_3 – масса чашки с золой, г

Результаты записывают с точностью до 0,1 %. Расчет промахов проводить для $P = 90$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Когда тигли с навеской можно задвинуть вглубь печи?
2. До каких пор проводим озоление?
3. Где в лаборатории устанавливают муфельную печь?
4. Чем отличается «зола» от «минеральной части» угля?
5. Назовите основные источники погрешностей при гравиметрическом озолении.
6. Как данные о зольности связаны с другими показателями качества угля, такими как влажность и выход летучих веществ?
7. Влияние оксидов на температуру плавления золы.

Лабораторная работа № 3

Мокрый» и «сухой» способ выполнения аналитических реакций

Цель: усвоить основные положения по выполнению аналитических реакций.

Задачей качественного анализа являются обнаружение и идентификация компонентов анализируемой пробы. В качественном анализе используются такие химические реакции, которые сопровождаются заметным внешним эффектом (выделением газа, изме-

нением окраски, образованием или растворением осадка). Химическое превращение исследуемого вещества в другое соединение, обладающее каким-либо характерным свойством, называют аналитической реакцией, а вещество его вызывающее, реактивом или реагентом.

Способы выполнения аналитических реакций

Качественный анализ можно выполнять различными способами. В лабораторных условиях обычно применяют анализ «мокрым» путем, который основан на реакциях, протекающих в растворе. В качестве растворителей могут быть: дистиллированная вода, уксусная и минеральные-кислоты, растворы аммиака и щелочей.

Реакции, проводимые в растворе, протекают, как правило, между ионами, поэтому при анализе «мокрым» путем обнаруживают не элементы, а соответствующие ионы. Каждый из образуемых элементом ионов характеризуется своими собственными аналитическими реакциями. Определив, какие ионы входят в состав исследуемого вещества, можно установить его формулу.

Анализ «сухим» путем проводят без перевода исследуемого твердого вещества в раствор. Этот способ анализа играет вспомогательную роль и применяется для предварительных испытаний. Его осуществляют с помощью таких приемов, как проба на окрашивание пламени, возгонка, получение окрашенных «перлов» и металлических «корольков».

Проба на окрашивание пламени основана на том, что летучие соединения некоторых элементов окрашивают бесцветное пламя в определенный цвет.

Окрашенные «перлы» готовят сплавлением исследуемого вещества с тетраборатом натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или с «фосфорной солью» $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Окраска «перла» указывает на присутствие того или иного элемента. Хром, например, окрашивает «перл» тетрабората натрия в зеленый цвет, кобальт – в синий, марганец – в фиолетовый.

Металлические «корольки» получают при прокаливании анализируемого соединения на древесном угле в окислительной или восстановительной части пламени паяльной трубки. По их внешнему виду судят о составе вещества.

При анализе «сухим» путем часто применяется метод растирания испытуемого твердого вещества с твердым реагентом. По характерной окраске продуктов реакции судят о присутствии в пробе соответствующих ионов или элементов. Например, при растирании кристаллов сульфата кобальта (II) с тиоцианатом аммония, появляется синее окрашивание вследствие образования комплексной соли $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$.

«Мокрый» способ выполнения аналитических реакций

Опыт 1. Осаждение иодида свинца

Поместите в пробирку 2-3 капли раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, прибавьте 3 капли раствора KI . Какого цвета образовался осадок? Напишите уравнение в ионно-молекулярной форме.

Опыт 2. Действие раствора щелочи на ионы Fe^{3+} и Fe^{2+}

К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы Fe^{3+} добавьте равный объем раствора щелочи. Наблюдайте образование красно-бурого осадка гидроксида железа(III). В другой пробирке получите гидроксид железа(II), прибавляя к раствору, содержащему ионы Fe^{2+} щелочь. Белый (иногда серо-зеленый) осадок гидроксида железа(II) в растворе быстро окисляется кислородом воздуха в гидроксид железа(III). Какой способ выполнения реакции – «мокрый» или «сухой» использован в данном опыте? Напишите уравнения происходящих реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

«Сухой» способ выполнения аналитических реакций

Опыт 3. Окрашивание пламени сухими солями

Захватите ушком чистой нихромовой проволоки крупинку или каплю раствора исследуемой соли и внесите ее в пламя горелки. Обратите внимание на окраску, которую приобретает пламя. Сравнивая данные опыта с таблицей 1, определите какой катион входит в состав исследуемой соли.

**Окрашивание пламени летучими соединениями
некоторых элементов**

Элементы	Цвет пламени	Элементы	Цвет пламени
Натрий	Желтый	Барий	Желтовато-зеленый
Калий	Фиолетовый	Медь, бор	Ярко-зеленый
Рубидий	Темно-красный	Свинец	Бледно-голубой
Цезий	Небесно-голубой	Мышьяк	Бледно-голубой
Кальций	Кирпично-красный	Сурьма	Бледно-голубой
Стронций	Карминово-красный		

Опыт 4. Метод растирания

Возьмите несколько кристалликов иодида калия и нитрата свинца (отметьте цвет кристаллов) и разотрите в ступке (отметьте цвет продуктов реакции). Напишите уравнение реакции. Можно ли выполнить данную реакцию «мокрым» путем?

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Чем отличается анализ «мокрым» путем от анализа «сухим» путем?
2. На чем основано действие буферных растворов?
3. Как можно повысить чувствительность аналитической реакции?
4. Как можно устранить мешающее влияние посторонних ионов на протекание аналитической реакции?

Лабораторная работа № 4

Химические явления при сушке неорганических веществ

Цель: изучение химических явлений, происходящих при сушке неорганических материалов.

Сушка – процесс удаления летучего компонента (воды или другой жидкости) из твердых минералов путем его испарения и отвода образующегося газа. Высушивают также водные растворы и суспензии, причем и в этих случаях процесс завершается сушкой твердого вещества.

При сушке неорганических материалов могут протекать термические и химические процессы: полиморфные превращения, дегидратация, растворение, образование полимерных веществ, гидролиз, диссоциация, кристаллизация, плавление, появление эвтектических расплавов, различные химические взаимодействия между компонентами высушиваемого материала, что может влиять на состав получаемого сухого продукта.

По типу связи влаги с высушиваемым материалом различают следующие формы связанной воды.

Конституционная вода, т.е. химически связанная вода – это вода гидроксидов, удерживаемая прочной ионной связью в виде ионов OH^- и обычно не удаляемая при температурах сушки; удалить ее можно прокаливанием вещества при более высоких температурах. К химически связанной воде относится и вода кристаллогидратов (кристаллизационная вода), удерживаемая значительно более слабыми связями; она может удаляться при сушке, что сопровождается изменением состава высушиваемого вещества.

Гигроскопическая (капиллярная) вода, т. е. физико-химически связанная вода – это вода, адсорбированная внешней и внутренней (капиллярной) поверхностью тела и удерживаемая межмолекулярными силами. Количество адсорбционной воды не зависит от стехиометрических соотношений и может быть различным. Адсорбционные связи воды с твердым телом значительно слабее, чем химические.

Структурно-свободная вода, т. е. физико-механическая вода, не связанная с твердым телом, располагающаяся в пустотах (микрокапиллярах) некоторых структур, например минералах.

Содержание гигроскопической и структурно-свободной воды в твердых телах называется влажностью. Влажность зависит от природы твердых тел, относительной влажности окружающей среды, от степени измельчения или пористости (от размера внутренней и внешней поверхности тела). Содержание химически связанной (конституционной) воды не входит в понятие влажности.

Скорость процессов сушки увеличивается с повышением температуры, понижением давления пара над высушиваемым материалом, уменьшением влагосодержания высушиваемого газа и повышением скорости циркуляции газа над материалом.

Оборудование и реактивы: сушильный шкаф, теххимические весы, фарфоровые чашки, эксикатор, пипетки (10 мл), безводный хлорид кальция, раствор хлорида кальция (1М).

Экспериментальная часть

Высушивание растворов хлорида кальция.

Получение сухих солей непосредственно из водных растворов и суспензий имеет значительное преимущество перед их многостадийным получением с применением выпаривания, кристаллизации, фильтрования и сушки кристаллов (осадков). Постоянство температуры позволяет вести сушку с минимальными потерями, вызываемыми соответствующими процессами.

При сушке растворов хлорида кальция следует учитывать, что в пределах температур 45–175 °С стабилен дигидрат хлорида кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, от 175 до 260 °С – моногидрат хлорида кальция $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а выше 260 °С – безводный хлорид кальция CaCl_2 .

Выполнение работы

1. Взвесьте на теххимических весах фарфоровую чашку, налейте в нее 10 мл раствора хлорида кальция и снова взвесьте, затем поместите в сушильный шкаф, нагретый до температуры, необходимой для получения $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Через 1 час, закрепив край фарфоровой чашки тигельными щипцами, перенесите ее в эксикатор, заполненный безводным хлоридом кальция. После полного охлаждения проведите ее взвешивание. Повторите сушку, контролируя массу через каждые 15 мин, до постоянной массы.

2. Запись экспериментальных данных:

масса фарфоровой чашки, г – ...;

объем раствора хлорида кальция, мл – ...;

масса фарфоровой чашки с раствором, г – ...;

масса раствора, г – ...;

масса чашки с сухой солью после прокаливания, г – ...;

первое взвешивание, г – ...;

второе взвешивание, г – ...;

.....взвешивание, г – ...;

масса сухой соли, г – ...;

Определите молярную концентрацию раствора хлорида кальция.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что понимают под сушкой в производстве неорганических продуктов?
2. Какими термическими и химическими процессами сопровождается сушка неорганических веществ?
3. Назовите формы связанной воды.
4. Какие факторы влияют на скорость сушки?

Лабораторная работа № 5

Определение массовой доли железа в серной кислоте

Цель: приобрести навыки в контроле качества продукционной серной кислоты, определении массовой доли железа в серной кислоте.

Ионы железа(III) образуют с сульфосалициловой кислотой окрашенный комплекс. Интенсивность окраски растворов комплекса связана с их оптической плотностью, что позволяет определять концентрацию ионов железа(III) колориметрическим методом.

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр, колбы мерные объемом 100 и 200 см³, цилиндры мерные объемом 50 см³, пипетки мерные 1, 2, 5 (градуированные) и 10 см³, набор ареометров, железосамонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (крист.), кислота сульфосалициловая (30-й раствор), кислота серная «х.ч.» (0,1н. и 10 % раствор), аммиак (10 % раствор), вода дистиллированная.

Экспериментальная часть

1. Приготовление стандартных растворов.

Для приготовления 100 см³ стандартного раствора А, содержащего 1 мг Fe^{3+} в 1 см³ раствора, навеску железосамонийных квасцов массой 0,8607 г количественно переносят в мерную колбу объемом

100 см³, растворяют в 50 см³ дистиллированной воды, добавляют 25 см³ 10 % раствора H₂SO₄ и доводят водой объем раствора в колбе до метки. Раствор А готовит лаборант до начала работы.

Рабочий стандартный раствор Б, содержащий 0,05 мг Fe³⁺ в 1 см³ готовят из раствора А в день его применения. Для этого 5 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем раствора в колбе до метки 0,1н. раствором серной кислоты и перемешивают.

2. Построение градуировочного графика.

В пять мерных колб вместимостью 100 см³ наливают с помощью пипеток 1, 2, 3, 4 и 5 см³ раствора Б, что соответствует содержанию в них 0,05, 0,10, 0,15, 0,20 и 0,25 мг железа. В колбы приливают по 2 см³ 30 % раствора сульфосалициловой кислоты и 15 см³ раствора аммиака с массовой долей 10 %.

Растворы в колбах доливают до меток водой и перемешивают. После разбавления получают стандартные растворы с содержанием соответственно 0,0005, 0, 0,0010, 0,0015, 0,0020 и 0,0025 мг Fe³⁺ в 1 см³ раствора. После этого измеряют оптическую плотность стандартных растворов на фотоэлектроколориметре в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм при синем светофильтре ($\lambda = 440$ нм), используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду.

На основании полученных данных строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержание железа (C_{Fe³⁺}, мг/см³), а на оси ординат – оптическую плотность (*D*).

3. Проведение анализа.

С помощью ареометров измеряют плотность анализируемой серной кислоты (г/см³). Отбирают пробу технической серной кислоты пипеткой объемом 1 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³, куда предварительно цилиндром наливают 50 см³ воды. В колбу приливают 2 см³ раствора сульфосалициловой кислоты и 15 см³ (при анализе улучшенных сортов серной кислоты – 100 см³) 10 %-го раствора аммиака (аммиак должен быть в избытке, поэтому его количество можно увеличить до появления запаха). После прибавления достаточного количества аммиака раствор в колбе приобретает желтую окраску.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, доливают водой до метки и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора на фотоэлектроколориметре в тех же условиях, что и для построения градуировочного графика.

4. Обработка результатов

Массовую долю железа (ω_{Fe}) в процентах и вычисляют по формуле

$$\omega_{\text{Fe}} = \frac{a \cdot V \cdot 100}{V_1 \cdot \rho \cdot 1000},$$

где a – количество железа, найденное по градуировочному графику, мг/см³;

V – объем мерной колбы, в которую отбирали пробу серной кислоты для анализа, см³;

V_1 – объем пипетки для отбора пробы серной кислот, см³;

ρ – плотность анализируемой серной кислоты, г/см³.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,001 %.

Путем сопоставления результатов анализа с нормами к различным сортам серной кислоты (приложение 2) делают вывод о ее качестве.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое стандартный раствор?
2. Объясните сущность метода определения массовой доли железа в серной кислоте колориметрическим методом?
3. Что такое градуировочный график?
4. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Что он определяет?

Лабораторная работа № 6

Определение массовой доли моногидрата

Цель: приобрести навыки в контроле качества продукционной серной кислоты, определении массовой доли моногидрата.

Метод основан на титровании пробы серной кислоты раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора метилового красного.

Оборудование и реактивы: колба коническая из термостойкого стекла вместимостью 250 см³, снабженная трубкой, заполненной известковым химическим поглотителем; мензурки, цилиндры мерные объемом 50 см³; бюретка объемом 25 см³; шкаф сушильный; чашка Петри; воронка Бюхнера; эксикатор, кислота янтарная, х.ч. или ч.д.а.; кислота щавелевая, х.ч.; вода дистиллированная, не содержащая углекислоты и нейтрализованная по метиловому красному; индикаторы фенолфталеин и метиловый красный; поглотитель химический (аскарит или другой поглотитель, обеспечивающий защиту от СО₂); гидроксид натрия (0,5н. раствор).

Экспериментальная часть

1. Подготовительный этап.

Перед проведением анализа устанавливают точную концентрацию раствора гидроксида натрия по навеске перекристаллизованной янтарной или щавелевой кислоты.

Перекристаллизацию янтарной кислоты проводит сотрудник лаборатории следующим образом. 100 г янтарной или щавелевой кислоты взвешивают с точностью до первого десятичного знака и растворяют при кипячении в 170 см³ воды. Горячий раствор быстро фильтруют через фильтровальную бумагу и охлаждают при непрерывном помешивании. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера и повторно перекристаллизовывают, растворяя при кипячении в 140 см³ воды. Полученные кристаллы кислоты высушивают в сушильном шкафу при температуре 100±2,5 °С до постоянной массы.

Перекристаллизацию щавелевой кислоты проводят следующим образом. 50 г щавелевой кислоты взвешивают с точностью до первого десятичного знака и растворяют при кипячении в 85 см³ воды. Горячий раствор быстро фильтруют на воронке через фильтровальную бумагу и охлаждают, непрерывно перемешивая. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, после чего повторно перекристаллизовывают, растворяя при кипячении в 70 см³ воды. Затем раствор охлаждают, непрерывно пе-

ремешивая. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают в воронке Бюхнера, отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают на воздухе в течение 30 мин. Кристаллы щавелевой кислоты переносят, рассыпая тонким слоем в чашку Петри, помещают в сушильный шкаф и выдерживают при температуре $100 \pm 2,5$ °С в течение 3 часов, периодически перемешивая. Далее чашку Петри с кристаллами щавелевой кислоты помещают в эксикатор с водой, где выдерживают не менее двух суток. Крышка эксикатора должна быть закрыта негерметично. Полученные кристаллы гидрата щавелевой кислоты хранят в стеклянной банке с притертой пробкой. Препарат устойчив в течение месяца.

Навеску янтарной или щавелевой кислоты массой 0,5 г, взятую с точностью до 0,0002 г, растворяют, нагревая до кипения в 25 см³ воды, не содержащей углекислоты (с этой целью воду предварительно подвергают кипячению). Полученный раствор титруют в горячем состоянии раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина до исчезающего в течение минуты розового окрашивания.

Для установления точной концентрации щелочи вычисляют поправочный коэффициент (K) 0,5н. раствора гидроксида натрия по формуле:

$$K = \frac{m}{V \cdot a},$$

где m – масса навески янтарной или щавелевой кислоты, г;

V – объем раствора гидроксида натрия, израсходованного при титровании, см³;

a – масса кислоты, соответствующая 1 см³ точно 0,5н. раствора гидроксида натрия, г (для янтарной кислоты $a = 0,0295$ г, для щавелевой кислоты $a = 0,0315$ г). Поправочный коэффициент рассчитывают как среднее арифметическое результатов трех параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,0010 %.

2. Проведение анализа.

Навеску пробы серной кислоты массой 0,5–0,6 г взвешивают в бюксе или в стаканчике с точностью до четвертого десятичного знака, переносят в коническую колбу вместимостью

250 см³, в которую предварительно налито 50 см³ воды нейтрализованной по метиловому красному.

Раствор серной кислоты титруют раствором гидроксида натрия в присутствии метилового красного до перехода красной окраски в желтую.

3. Обработка результатов.

Массовую долю моногидрата (ω_m) в процентах вычисляют по формуле

$$\omega_m = \frac{V \cdot K \cdot 0,02452 \cdot 100}{m},$$

где V – объем 0,5н. раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование, см³;

0,02452 – масса серной кислоты, соответствующая 1 см³ 0,5н. раствора гидроксида натрия, г,

m – масса анализируемой серной кислоты, г;

K – поправочный коэффициент 0,5н. раствора гидроксида натрия.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,4 %.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Объясните сущность метода определения массовой доли моногидрата титрованием.
2. В чем заключается подготовка к анализу?
3. Напишите формулу для расчета массовой доли моногидрата.
4. Зачем перекристаллизовывают янтарную или щавелевую кислоту?
5. Применение моногидрата.

Лабораторная работа № 7

Измерение массовой доли медного купороса в пересчете на пентагидрат и медь

Цель: провести количественный анализ образца медного купороса, основанный на окислительно-восстановительных свойствах ионов меди (II).

Метод основан на реакции восстановления меди (II) до меди (I) йодистым калием в слабокислой среде. Выделившийся элементный йод титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Мешающее влияние железа устраняют добавлением в анализируемый раствор перед титрованием натрия пирогосфата, который образует с ионами железа бесцветный комплекс, не вступающий в реакцию с калием йодистым.

Медный купорос – это традиционное название кристаллогидрата сульфата меди (II), прозрачные или полупрозрачные кристаллы красивого синего (лазуревго-голубого) цвета. При длительном хранении на воздухе может частично выветриваться (терять воду гидратации), становясь бледно-голубым или белым.

Медный купорос, полученный из природного сырья или промышленным способом, практически всегда содержит примеси (катионы тяжелых, щелочных и щелочноземельных металлов, нитрат и хлорид ионы, а также свободная серная кислота). Их состав и количество зависят от исходного сырья и способа очистки.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Подготовка реактивов к анализу

Подготовка реактивов состоит из двух частей: приготовление пирогосфата натрия и приготовление раствора тиосульфата натрия с последующей стандартизацией по навески металлической медью.

Оборудование: муфельная печь, химический стакан 250 мл, бюретка, пипетки Мора, аналитические весы, технические весы, мерная колба на 250 мл и 1 л, мерный цилиндр, тиосульфата натрия, углекислого натрия, медь марки М1, вода дистиллированная, уксус-

ная кислота 1:3, азотная кислота 1:1, иодид калия, раствор крахмала 0,5%, серная кислота 1:1 и 1:2, 1 %-й раствор нитрата серебра, гидрофосфат натрия.

Выполнение работы:

1) Приготовление раствора тиосульфата натрия. При приготовлении раствора серноватистокислого натрия (тиосульфата натрия) с молярной концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$ навеску соли массой $24,8 \text{ г}$ помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 (допускается приготовления раствора на 250 мл при выполнении работы подгруппами, при этом необходимо произвести перерасчет навески), приливают от 800 до 900 см^3 свежeproкипяченной и охлажденной воды, растворяют при перемешивании, добавляют от $0,03$ до $0,05 \text{ г}$ углекислого натрия, перемешивают, доливают до метки прокипяченной и охлажденной водой и перемешивают. Перед установлением массовой концентрации раствора тиосульфата натрия раствор выдерживают в течение 6-7 суток.

Допускается готовить раствор серноватистокислого натрия из соответствующего стандарт-титра согласно инструкции по его приготовлению.

2) Установление массовой концентрации раствора тиосульфата натрия (выполнять через неделю после приготовления раствора).

Массовую концентрацию раствора тиосульфата натрия устанавливают следующим образом: стружку металлической меди помещают в теплый раствор уксусной кислоты, разбавленной 1:3, затем промывают водой, этиловым спиртом и высушивают на воздухе. Отбирают не менее трех навесок меди массой от $0,10$ до $0,20 \text{ г}$, взятых с точностью до четвертого знака, и помещают их в стаканы или конические колбы с широким горлом вместимостью 250 см^3 . Приливают по 10 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, накрывают стакан (колбу) часовым стеклом (крышкой) и нагревают до растворения навески.

Стекло снимают, обмывают его над стаканом (колбой) водой и упаривают раствор до объема от 2 до 3 см^3 . Приливают 5 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают досуха (в остатке 2-3 капли кислоты). Приливают 40 см^3 воды, нагревают до растворения солей и охлаждают. Прибавляют от 2 до 3 г йодистого калия, перемешивают до растворения соли и титруют выделившийся йод раство-

ром тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски. Приливают от 3 до 5 см³ раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски раствора.

Массовую концентрацию раствора тиосульфата натрия C , выраженную в граммах меди на 1 см³ раствора, г/см³, вычисляют по формуле

$$C = \frac{m}{V},$$

где m – масса навески меди, г;

V – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, с учетом холостого опыта, см³.

3) Получение пирофосфата натрия ($\text{Na}_4 \text{P}_2 \text{O}_7$). Гидрофосфат натрия при нагревании теряет молекулу воды, и две молекулы объединяются, образуя пирофосфат:



Если использовать гидрофосфат натрия в виде кристаллогидрата (например, $\text{Na}_2 \text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2 \text{O}$ или $\text{Na}_2 \text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2 \text{O}$) то необходимо проводить сушку при 50–70 °С в течение 1 часа и далее при 110–120 °С до постоянной массы.

В фарфоровую чашу засыпают 5 г $\text{Na}_2 \text{HPO}_4$ и ставят в муфельную печь. Нагревают до 120 °С и выдерживают 30 мин, после продолжают нагревать до 200 °С с выдержкой 30 минут для окончательного удаления следов воды. Затем медленно поднимите температуру до рабочего диапазона 450–550 °С. Выдержите при этой температуре 2 часа. Время зависит от массы реагента и точности поддержания температуры. Тонкий слой прокалится быстрее. Для обеспечения равномерного прогрева и доступа воздуха массу в тигле желательно периодически (каждые 30–40 минут) осторожно перемешивать керамическим шпателем (при отключенной печи и в термостойких перчатках). По истечении времени прокаливании выключите печь. Оставьте тигель внутри печи до полного остывания. Резкое охлаждение на воздухе может привести к растрескиванию тигля и гигроскопичности продукта. После охлаждения пересыпьте полученный белый твердый продукт в сухую банку с герметичной крышкой.

Необходимо провести испытание реактива. Раствор чистой соли $\text{Na}_4 \text{P}_2 \text{O}_7$ должен иметь щелочную реакцию (рН ~ 10–10,5).

Если в продукте остался непрореагировавший гидрофосфат ($\text{Na}_2 \text{HPO}_4$), pH будет ниже.

Раствор пирофосфата натрия с раствором нитрата серебра (AgNO_3) дает белый осадок пирофосфата серебра ($\text{Ag}_4 \text{P}_2 \text{O}_7$), в отличие от желтого осадка ортофосфата серебра ($\text{Ag}_3 \text{PO}_4$). Если полученный продукт не прошел проверку на качество, то необходимо продолжить прокаливание в течение 1 часа и далее провести повторную проверку.

Опыт 2. Определение массовой доли медного купороса

Навеску медного купороса массой около 5,0000 г помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3 , растворяют в объеме от 100 до 200 см^3 воды, доливают водой до метки и перемешивают.

Не растворившемуся в воде остатку дают полностью осесть, после чего отбирают аликвоту раствора 50 см^3 , помещают ее в коническую колбу вместимостью 250 (500) см^3 . Прибавляют 1 г пирофосфорнокислого натрия, от 4 до 5 г йодистого калия, 10 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:2 или 10 см^3 уксусной кислоты, разбавленной 1:3, перемешивают и оставляют на промежуток времени от 10 до 15 мин в темном месте.

Затем титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия при постоянном перемешивании до бледно-желтой окраски. Приливают от 2 до 3 см^3 раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски раствора.

Одновременно через весь ход измерений проводят холостой опыт со всеми реактивами.

Массовую долю медного купороса (в пересчете на $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), X , или (в пересчете на медь) X_1 , %, вычисляют по формулам (1, 2):

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot c \cdot 250 \cdot 100 \cdot 3,929}{m \cdot 50} \quad (1),$$

$$X_1 = \frac{(V - V_1) \cdot c \cdot 250 \cdot 100 \cdot 3,29}{m \cdot 50} \quad (2).$$

где V – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование анализируемого раствора, см^3 ;

V_1 – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование раствора холостого опыта, см^3 ;

C – массовая концентрация раствора тиосульфата натрия по меди, г/см^3 ;

250 – вместимость мерной колбы, см^3 ;

3,929 – коэффициент пересчета меди на медный купорос;

m – масса навески медного купороса, г;

50 – объем аликвоты раствора, взятой для измерений, см^3 .

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Описать физико-химические характеристики тиосульфата натрия.
2. Почему раствор тиосульфата натрия необходимо выдерживать 6-7 суток перед стандартизацией? Какие процессы при этом происходят?
3. Объясните, почему холостой опыт является обязательным элементом данной методики.
4. Каковы были бы последствия для результата анализа, если бы пиррофосфат натрия не был добавлен в анализируемый раствор?
5. Зачем при стандартизации тиосульфата раствор меди упаривают с серной кислотой «досуша»?

Лабораторная работа № 8

Определение массовой доли оксидов азота в серной кислоте

Цель: приобрести навыки в контроле качества продукционной серной кислоты, определении массовой доли оксидов азота.

Метод основан на взаимодействии оксидов азота с сульфаниламидом и получении азосоединения, образующего с гидробромидом N-этил-1-нафтиламином азокраситель малинового цвета, интенсивность которого пропорциональна содержанию оксидов азота.

Оборудование и реактивы: нитрит натрия, серная кислота, соляная кислота, раствор, разбавленный 1:1, сульфаниламид (стрептоцид белый, порошок), раствор с массовой долей 0,2 %,

хранят в темном месте, N-этил-1-нафтил амин гидробромид, спиртовой раствор с массовой долей 0,3 %, хранят в темном месте, мерная колба вместимостью 500 мл; фотоколориметр типа ФЭК-56М или аналогичный прибор.

Экспериментальная часть

1. Приготовление стандартных растворов.

Для приготовления раствора нитрита натрия 0,1816 г NaNO_2 взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают (раствор А). 1 см³ раствора А содержит 0,1 мг N_2O_3 . 10 см³ раствора А разбавляют водой до объема 1 л и тщательно перемешивают (раствор Б). 1 см³ раствора Б содержит 0,001 мг N_2O_3 . Раствор Б готовят в день его применения.

2. Построение градуировочного графика.

В шесть колб вместимостью 25 см³ наливают по 5 см³ воды, 1 см³ соляной кислоты, 5 см³ раствора сульфаниламида, 1 см³ раствора N-этил-1-нафтиламина гидробромид и 0; 2; 4; 6; 8; 10 см³ раствора Б, что соответствует содержанию в них 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мкг оксидов азота.

Содержимое колб доливают водой до метки, перемешивают и оставляют стоять 45 мин до полного развития окраски.

Оптическую плотность полученных растворов относительно «холостой» пробы измеряют на фотоколориметре со светофильтром № 5 при $\lambda = 490$ нм в кювете толщиной поглощающего свет слоя раствора 50 мм. По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс массу оксидов азота в микрограммах, а на оси ординат – соответствующие им оптические плотности.

3. Проведение анализа.

Перед анализом необходимо отдуть диоксид серы из пробы серной кислоты. Для этого 50–70 см³ анализируемой серной кислоты помещают в склянку Дрекселя и продувают в течение 30 мин воздухом, который предварительно пропускают через два поглотителя, заполненных серной кислотой и смесью оксида фосфора (V) с асбестом (если анализируемая серная кислота получена из серы по «короткой схеме», то отдувка диоксида серы не требуется).

В мерную колбу вместимостью 500 см³ наливают 300–400 см³ воды и пипеткой вносят анализируемую серную кислоту: улучшенной кислоты – 10 см³, башенной – 1 см³, регенерированной – 5 см³. Раствор доливают водой до метки и перемешивают. Кислоту разбавляют непосредственно перед определением.

В мерную колбу вместимостью 25 см³ наливают все реактивы, которые использовали при построении градуировочного графика, затем вносят раствор анализируемой серной кислоты: контактной улучшенной – 10 см³, башенной и регенерированной – 5 см³. Содержимое колбы доливают водой до метки, тщательно перемешивают и оставляют стоять до полного развития окраски (45 мин), после чего фотометрируют относительно «холостого» раствора, как описано при построении градуировочного графика.

4. Обработка результатов.

Массовую долю оксидов азота (ω_N) в процентах вычисляют по формуле

$$\omega_N = \frac{m \cdot 500 \cdot 10^{-6} \cdot 100}{V_1 \cdot V_2 \cdot \rho},$$

где m – масса оксидов азота, найденная по градуировочному графику, мкг;

V_1 – объем пробы, взятой для фотометрирования, см³;

V_2 – объем пробы, взятой для анализа, см³;

ρ – плотность анализируемой кислоты, г/см³.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Объясните сущность метода определения массовой доли оксидов азота в азотной кислоте.
2. Напишите формулу для расчета массовой доли оксидов азота в серной кислоте.
3. Приведите физико-химические показатели серной кислоты и сравните полученные данные с нормированными значениями.

Лабораторная работа № 9

Определение массовой концентрации активного хлора

Цель: приобрести навыки в контроле качества продукционного раствора гипохлорита натрия, определении массовой концентрации активного хлора в растворе товарного отбеливателя («Белизна») методом йодометрии.

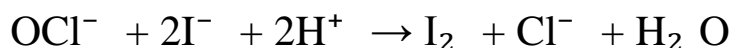
Активный хлор – это условная величина, которая характеризует окислительную способность хлорсодержащего вещества. Она выражается в эквивалентах молекулярного хлора (Cl_2).

Гипохлорит натрия (NaOCl) – натриевая соль хлорноватистой кислоты (HOCl). Является основным действующим компонентом бытовых и промышленных отбеливателей, дезинфицирующих средств и «хлорки».

В чистом виде – белые кристаллы. Однако он крайне нестабилен в твердой форме. Обычно используется в виде водного раствора и желто-зеленоватого цвета с характерным резким запахом хлора. Ионная структура, состоящая из катиона натрия (Na^+) и аниона гипохлорита (OCl^-). Атом хлора в гипохлорит-ионе находится в степени окисления +1, что обуславливает его сильные окислительные свойства и неустойчивость.

Метод определения активного хлора основан на окислении иодид-ионов (I^-) гипохлорит-ионами (OCl^-) в кислой среде с выделением эквивалентного количества молекулярного йода (I_2). Выделившийся йод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия ($\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$) в присутствии индикатора крахмала. Гипохлорит-ионы в кислой среде могут окислять не только иодид-ионы, но и хлорид-ионы.

В гипохлорите натрия (NaOCl , основном компоненте «Белизны») активный хлор соответствует хлору, который может высвободиться по реакции:



Оборудование: раствор товарной «Белизны», 2М раствор серной кислоты ($\text{H}_2 \text{SO}_4$) или уксусной кислоты, стандартный раствор тиосульфата натрия ($\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$) 0,1н., 10 % раствор калия йодисто-

го, раствор крахмала 1 %, мерная колба на 100 мл, пипетки (Мора), конические колбы для титрования на 250 мл, бюретка, мерный цилиндр, воронка.

Экспериментальная часть

1. Подготовка образца.

В вытяжном шкафу отобрать 10 см^3 гипохлорита натрия температурой $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ переносят пипеткой в мерную колбу на 250 мл, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают (раствор А). 10 см^3 полученного раствора А переносят пипеткой в коническую колбу, прибавляют 10 см^3 раствора йодистого калия, перемешивают, прибавляют 20 см^3 раствора серной кислоты, вновь перемешивают, закрывают колбу пробкой и помещают в темное место.

2. Титрование образца.

Через 5 мин титруют выделившийся йод раствором серноватистокислого натрия до светло-желтой окраски раствора, затем прибавляют 2–3 см^3 раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

3. Обработка результатов.

Массовую концентрацию активного хлора (X), г/дм^3 , вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0,003545 \cdot 250 \cdot 100}{10 \cdot 10},$$

где V – объем раствора серноватистокислого натрия концентрации точно $0,1 \text{ моль/дм}^3$, израсходованный на титрование, см^3 ;
0,003545 – масса активного хлора, соответствующая 1 см^3 раствора серноватистокислого натрия концентрации точно $0,1 \text{ моль-экв/дм}^3$, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 2 г/дм^3 , при доверительной вероятности $P = 0,95$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Почему раствор после добавления кислоты и KI нужно оставить в темноте?
2. Зачем необходимо разбавлять исходный раствор «Белизны»?
3. Объясните, почему реакцию окисления иодид-ионов проводят в кислой среде. Можно ли для подкисления использовать соляную кислоту? Ответ обоснуйте.
4. Почему титрование следует проводить достаточно быстро, особенно после добавления крахмала?
5. Как ошибка в разбавлении повлияет на конечный результат?

Лабораторная работа № 10

Определение массовой доли хлористых соединений

Цель: приобрести навыки в контроле качества продукционной серной кислоты, определении массовой доли хлористых соединений.

Метод основан на визуальном определении хлористых соединений в виде хлорида серебра при сравнении интенсивности помутнения кислоты со шкалой стандартов или растворами сравнения.

Оборудование и реактивы: колбы мерные вместимостью 100 см³, пипетки мерные вместимостью 1, 2 и 10 см³, цилиндр мерный объемом 50 см³, цилиндры мерные с притертыми пробками объемом 100 см³, хлорид натрия NaCl (крист.), кислота азотная HNO₃ (1:10), нитрат серебра AgNO₃ (0,1н.), вода дистиллированная (дважды перегнанная).

Экспериментальная часть

На аналитических весах взвешивают навеску хлорида натрия, необходимую для приготовления 100 см³ раствора, содержащего 1 мг хлорид-ионов в 1 см³. Навеску количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 см³, растворяют в воде и доводят водой до метки. Получают раствор А, содержащий 1 мг Cl/см³.

Из раствора А пипеткой отбирают 1 см³ раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем раствора до

метки и тщательно перемешивают. Получают раствор **Б**, содержащий $0,01 \text{ мг Cl/см}^3$.

Для анализа улучшенной серной кислоты 1-го и высшего сорта в два цилиндра с притертыми пробками объемом 100 см^3 наливают по 50 см^3 воды, 2 см^3 раствора азотной кислоты и 2 см^3 $0,1\text{н.}$ раствора нитрата серебра. В первый цилиндр пипеткой добавляют 2 см^3 , а во второй – 10 см^3 раствора **Б**. после чего объемы растворов доводят водой до 100 см^3 . Получают растворы сравнения **Б-1** и **Б-2**, содержащие $0,0002$ и $0,0010 \text{ мг Cl/см}^3$.

Аналогичные операции производят с анализируемой серной кислотой. В цилиндр с притертой пробкой емкостью 100 см^3 наливают 50 см^3 воды и вносят 10 см^3 анализируемой кислоты. Раствор охлаждают и приливают к нему 2 см^3 раствора азотной кислоты и 2 см^3 раствора нитрата серебра. Объем раствора доводят водой до 100 см^3 . Продукт считают соответствующим требованиям, если наблюдаемая через 15 мин опалесценция анализируемого раствора не будет интенсивнее опалесценции соответствующего раствора сравнения. По содержанию хлористых соединений делают вывод о ее качестве.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Объясните сущность метода определения массовой доли хлористых соединений в серной кислоте.
2. Как определяют, что продукт соответствует предъявляемым требованиям?
3. Опишите этапы проведения анализа.
4. Что такое «шкала стандартов»?
5. Предположим, что помутнение анализируемого образца оказалось интенсивнее, чем у самого концентрированного стандарта в вашей шкале. Как бы вы поступили в этой ситуации и как изменили бы методику для получения корректного результата?
6. Сделайте вывод о качестве исследуемой серной кислоты на основании полученных вами данных. Соответствует ли она, например, требованиям ГОСТ или техническим условиям на производственную серную кислоту?

Лабораторная работа № 11

Определение массовой доли азотной кислоты в продукционной кислоте

Цель: приобрести навыки в контроле качества азотной кислоты, определении ее массовой доли в продукционной кислоте.

К качеству продукционной азотной кислоты предъявляют следующие требования: массовая доля азотной кислоты – не менее 57 %, содержание прокалённого остатка – не более 0,004 %, хлоридов – не более 10 мг/кг (в пересчете на Cl^- , оксидов азота (в пересчете на N_2O_4) – не более 0,07 %. По ГОСТ 4461-77 определяют также содержание катионов железа (не более 0,0003 %), кальция (не более 0,001 %), мышьяка (не более 0,000003 %), свинца (не более 0,00002 %), анионов сульфата (не более 0,002 %) и фосфата (не более 0,002 %).

Оборудование: аналитические весы, бюретка вместимостью 25 см³, мерный цилиндр вместимостью 25 см³, пипетка вместимостью 5 см³, коническая колба вместимостью 100 см³ с пробкой, капельница со спиртовым раствором метилового красного с массовой долей индикатора 0,1 %, раствор NaOH с концентрацией 1 моль/дм³, дистиллированная вода с pH 7, набор ареометров, ГОСТ 18481-81, термометр ТЛ-2 с диапазоном измерения 0–150 °С, мерный цилиндр вместимостью 50 см³.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Определение массовой доли азотной кислоты титриметрическим методом

Метод измерений основан на реакции нейтрализации азотной кислоты щелочью в присутствии индикатора метилового красного. Погрешность методики $\pm 1,0$ %. Диапазон измерений концентрации кислоты от 1,5 до 60 %.

Выполнение работы:

В коническую колбу вместимостью 100 см³ с притёртой пробкой отмеряют мерным цилиндром 25 см³ дистиллированной воды,

закрывают пробкой и взвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого знака. Пипеткой отбирают 1,5–2,5 см³ анализируемой азотной кислоты и выливают кислоту в воду, опустив кончик пипетки до дна колбы. Закрывают колбу и снова взвешивают. По разности двух взвешиваний определяют массу навески кислоты в граммах. В колбу с анализируемой пробой прибавляют 2–3 капли метилового красного и оттитровывают из бюретки раствором NaOH с концентрацией 1 моль/дм³ до перехода окраски из красной в желтую от одной капли NaOH.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает значения норматива оперативного контроля сходимости $\alpha = 0,2 \%$.

Запишите уравнение реакции, на которой основан метод определения. По исходным и полученным в эксперименте данным рассчитайте массовую долю (%) азотной кислоты в исследованном образце продукционной кислоты. Выведите конечную формулу расчета.

Опыт 2. Определение массовой доли азотной кислоты по плотности и температуре

Метод основан на измерении плотности и температуры исследуемого образца с последующим определением массовой доли (%) азотной кислоты по табличным данным. Погрешность методики $\pm 0,4 \%$, диапазон измерений концентрации кислоты 30–70 %.

Выполнение работы.

Мерный цилиндр ополаскивают раствором анализируемой азотной кислоты. Наполняют цилиндр свежей порцией кислоты, и погружают в неё термометр и ареометр. Ареометр погружают так, чтобы он не касался стенок цилиндра. Фиксируют показания.

Измеренное значение плотности раствора приводят к температуре 20 °С по формулам

$$\rho_{20} = \rho_t + K(t - 20),$$

если температура измерения выше 20 °С, и

$$\rho_{20} = \rho_t - K(20 - t),$$

если температура ниже 20 °С.

В этих формулах ρ_{20} – плотность раствора азотной кислоты при 20 °С (г/см³);

ρ – плотность этого же раствора, измеренная при температуре эксперимента (t);

K – поправочный коэффициент, величину которого определяют по таблице 1.

Таблица 1

Поправочный коэффициент к расчету плотности
растворов азотной кислоты

Плотность ρ , г/см ³	Поправочный коэффициент K , г/(см ³ ·град)
1,180–1,200	0,0008
1,200–1,220	0,0009
1,220–1,240	0,0009
1,240–1,250	0,0010
1,250–1,320	0,0011
1,320–1,340	0,0012
1,340–1,370	0,0013
1,370–1,406	0,0014

По таблице 1 (плотности растворов азотной кислоты) при 20 °С (приложение 3), используя приведенную к 20 °С плотность исследуемого раствора, находим массовую долю (%) азотной кислоты в образце.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Укажите сравнительные достоинства и недостатки двух способов определения массовой доли азотной кислоты?
2. Какие индикаторы можно использовать в реакции нейтрализации кроме метилового красного? Ответ обоснуйте.

3. Почему измеренное значение плотности раствора приводят к температуре 20 °С? Как изменяется плотность растворов HNO_3 с изменением температуры?

Лабораторная работа № 12

Определение массовой доли железа в продукционной азотной кислоте

Цель: приобрести навыки в контроле качества продукционной азотной кислоты с массовой долей 60 %, определении массовой доли железа в продукционной азотной кислоте.

Метод основан на измерении оптической плотности окрашенных в желтый цвет растворов, содержащих комплексное соединение ионов железа(III) с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде.

По этому способу с погрешностью ± 5 % определяют содержание железа в растворах в диапазоне концентраций от $0,7 \cdot 10^{-6}$ до $0,7 \cdot 10^{-3}$ %.

Оборудование и реактивы: фотоколориметр, аналитические весы, термометр с диапазоном измерения 0–150 °С, набор ареометров, бюретка вместимостью 10 см³, мерные цилиндры вместимостью 10, 25 и 50 см³, мерные колбы (12 штук) вместимостью 100 см³, мерные колбы вместимостью 500 см³ и 1 дм³, пипетки вместимостью 1, 5 и 10 см³, железоаммониевые квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, азотная кислота «х.ч.», $\rho = 1,420$ г/см³, водный раствор аммиака «ч.д.а.» с массовой долей 25 %, сульфосалициловая кислота «ч.д.а.», раствор с массовой долей 10 %, серная кислота «х.ч.», раствор с массовой долей 16 %.

Экспериментальная часть

1. Приготовление стандартных растворов.

Основной стандартный раствор А готовят с концентрацией 1 мг железа (Fe^{3+}) в 1 см³ раствора. Для этого навеску железоаммониевых квасцов $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ массой 8,6350 г количе-

ственно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 , растворяют в $400\text{--}500\text{ см}^3$ дистиллированной воды, прибавляют цилиндром 25 см^3 раствора H_2SO_4 с массовой долей 16 % и доводят объем раствора в колбе до метки водой.

Рабочий стандартный раствор **Б** готовят с содержанием железа (Fe^{3+}) $0,002\text{ мг/см}^3$. Применяют его только свежеприготовленным. В мерную колбу вместимостью 500 см^3 отбирают пипеткой 1 см^3 стандартного раствора **А** и доводят до метки водой.

2. Построение градуировочного графика.

В десять мерных колб вместимостью 100 см^3 из бюретки наливают поочередно 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10 см^3 раствора **Б**, содержащего $0,002\text{ мг/см}^3$ ионов железа(III). Рассчитывают массу железа (мг), содержащегося в каждой мерной колбе.

Во все колбы цилиндром вносят по 50 см^3 дистиллированной воды и растворы перемешивают. Затем отмеряют пипеткой по 5 см^3 HNO_3 с $\rho = 1,420\text{ г/см}^3$ и цилиндром по 10 см^3 сульфосалициловой кислоты. После каждого добавления растворы перемешивают. Цилиндром порционно прибавляют раствор аммиака до появления желтой окраски и еще 5 см^3 этого же раствора аммиака для избытка. Доводят растворы водой до метки и снова перемешивают. Через 10 минут градуировочные растворы фотометрируют в кюветах с длиной слоя 50 мм при 440 нм по отношению к раствору сравнения.

Раствор сравнения готовят в мерной колбе вместимостью 100 см^3 параллельно с другими растворами, помещая в ней все те же реактивы кроме стандартного раствора **Б**.

На основе полученных измерений оптической плотности растворов строят график зависимости величины оптической плотности (D) от содержания в растворе железа (мг).

Проведение анализа.

Для определения массовой доли железа в продукционной азотной кислоте в мерную колбу вместимостью 100 см^3 пипеткой вносят 10 см^3 анализируемой кислоты. Мерными цилиндрами отмеряют в эту колбу по 50 см^3 воды и 10 см^3 сульфосалициловой кислоты. Затем приливают раствор аммиака до появления желтой окраски и 5 см^3 избытка раствора аммиака, доводят водой до метки. Через 10 минут раствор фотометрируют по отношению к раствору сравнения при тех же параметрах фотометрирования, измеряя оптическую плотность исследуемой азотной кислоты.

С помощью градуировочного графика по значению оптической плотности раствора определяют в нём массу железа. Для расчета массовой доли (%) железа в кислоте потребуется значение плотности раствора анализируемой кислоты, которое определяют с помощью ареометра.

4. Обработка результатов.

Используя исходные данные и полученные экспериментальные результаты, рассчитайте массовую долю (%) железа в исследуемой кислоте. Выведите конечную формулу расчета. Рассчитайте содержание железа (мг/дм^3) исследуемого раствора. Сделайте вывод о качестве исследуемого образца кислоты, сравнив полученные в эксперименте данные с нормами ГОСТ.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие соединения железа(III) можно использовать для его определения фотоколориметрическим методом? Что лежит в основе этого метода анализа?
2. Запишите формулу для расчета массовой доли вещества в растворе.
3. Почему рабочий стандартный раствор «Б» применяют свежеприготовленным?

Лабораторная работа № 13

Определение массовой доли оксидов азота, растворенных в азотной кислоте

Цель: приобрести навыки в контроле качества продукционной азотной кислоты с массовой долей 60 %, определении массовой доли оксидов железа в продукционной азотной кислоте.

Метод основан на окислении оксидов азота, растворенных в азотной кислоте, раствором перманганата калия в кислой среде с последующим титрованием избытка KMnO_4 раствором соли Мора. Схемы процессов (без стехиометрических коэффициентов) имеют вид:



Оборудование и реактивы: термометр с диапазоном измерения 0–150 °С, набор ареометров, бюретка вместимостью 25 см³, мерные цилиндры вместимостью 10, 25 и 50 см³, мерная пипетка вместимостью 10 см³, коническая колба с пробкой вместимостью 250 см³, 2 шт., соль Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «х.ч.», раствор с концентрацией эквивалентов 0,1 моль/дм³, серная кислота «х.ч.», раствор с массовой долей 25 %, перманганат калия «х.ч.», раствор с концентрацией эквивалентов 0,1 моль/дм³.

Экспериментальная часть

1. Выполнение работы.

Измеряют плотность и температуру анализируемой кислоты. Устанавливают коэффициент соотношения растворов KMnO_4 и соли Мора. Эту операцию выполняют непосредственно перед выполнением основной части эксперимента. Для этого в коническую колбу вместимостью 250 см³ из бюретки наливают 10 см³ раствора перманганата калия и титруют раствором соли Мора до обесцвечивания, добавляя затем по каплям раствор KMnO_4 той же концентрации до появления розового окрашивания от одной капли KMnO_4 . Коэффициент соотношения растворов KMnO_4 и соли Мора рассчитывают по формуле:

$$\varphi = \frac{V}{V_2},$$

где V – общий объём раствора KMnO_4 с концентрацией $C (1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,1$ моль/дм³;

V_1 – объём раствора соли Мора с концентрацией $C (1/2 \text{ FeSO}_4) = 0,1$ моль/дм³.

Основная часть эксперимента выполняется следующим образом. В коническую колбу вместимостью 250 см³ мерными цилиндрами отмеряют 50 см³ дистиллированной воды и 10 см³ раствора серной кислоты, из бюретки наливают 10 см³ раствора перманганата калия.

Пипеткой отмеряют 10 см^3 анализируемой пробы и, опустив кончик пипетки в приготовленный в колбе раствор, выливают пробу HNO_3 , закрывают колбу пробкой и содержимое встряхивают до полного поглощения оксидов азота. Обмывают пробку водой, промывные воды сливают в ту же колбу и титруют содержимое раствором соли Мора до обесцвечивания. После этого прибавляют по каплям раствор KMnO_4 до появления розового окрашивания от одной капли KMnO_4 . Фиксируют объёмы растворов, пошедшие на титрование.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений, расхождение между которыми не превышает 0,01 % для интервала массовой доли оксидов азота 0,02–0,07 % и 0,04 % для интервала 0,07–0,20 %.

2. Обработка результатов.

С помощью электронно-ионных уравнений расставьте коэффициенты в уравнениях (1) и (2). По исходным и полученным в эксперименте данным рассчитайте массовую долю (%) оксидов азота в исследуемом образце HNO_3 . Выведите конечную расчётную формулу.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Запишите и объясните закон эквивалентов.
2. Запишите расчётную формулу для определения молярной концентрации эквивалентов вещества.
3. Запишите формулу для расчета массовой доли вещества в растворе.
4. Перманганат-ион выполняет в эксперименте две функции. Объясните, какие?

Лабораторная работа № 14

Анализ кальцинированной соды на содержание основного вещества

Цель: приобрести навыки в контроле качества кальцинированной соды, определении содержания основного вещества.

Точечные пробы кальцинированной соды отбирают щупом, погружая его на 3/4 рабочей длины, механическим пробоотборником или вручную совком.

Масса точечной пробы, отобранной из мешков, составляет не менее 0,2 кг, из контейнера, вагона и автомобиля – не менее 1 кг из каждого люка. Масса точечной пробы технической кальцинированной соды, находящейся в движении, составляет не менее 0,5 кг от 5 т продукта.

Отобранные точечные пробы кальцинированной соды соединяют в объединенную пробу, тщательно перемешивают. Квартованием получают среднюю пробу массой около 1,0 кг для продукта марки А и 0,5 кг для продукта марки Б, помещают ее в чистую сухую банку и плотно закрывают.

Метод основан на титровании навески кальцинированной соды стандартным раствором серной кислоты.

Оборудование и реактивы: весы лабораторные, бюретка вместимостью 50 см³, колба коническая вместимостью 250 см³, кислота серная (1 моль/дм³), метиловый оранжевый (водный раствор с массовой долей 0,1 %), вода дистиллированная.

Экспериментальная часть

1. Определение массовой доли карбоната натрия.

Взвешивают от 2,3 до 2,5 г кальцинированной соды, взятой после определения потерь массы при прокаливании (результат в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака), помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, растворяют в 20 см³ воды и титруют раствором серной кислоты в присутствии метилового оранжевого до изменения окраски раствора из желтой в оранжево-розовую.

2. Обработка результатов.

Массовую долю карбоната натрия $\omega(\%)$ вычисляют по формуле

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{V \cdot C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где V – объем раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/дм³, израсходованный на титрование, см³;

$C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – молярная концентрация эквивалента раствора серной кислоты, моль/дм³;

$M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – молярная масса эквивалента карбоната натрия, равная 52,9945 г/моль;

m – масса навески соды кальцинированной, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,2 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое точечная проба?
2. Опишите метод определения основного вещества в кальцинированной соде титриметрическим методом?
3. Физико-химические свойства кальцинированной соды и ее применение.

Лабораторная работа № 15

Определение содержания хлорида натрия

Цель: приобрести навыки в определении концентрации приготовленного раствора хлорида натрия, определении содержания основного вещества в нем.

Хлорид натрия (поваренная соль, каменная соль) NaCl , бесцветные, мало гигроскопичные кристаллы; плотность 2,161 г/см³ (20 °С); $T_{\text{пл}} = 801$ °С; $T_{\text{кип}} = 1413$ °С. При температуре выше +0,15 °С хлорид натрия существует в виде безводной соли.

Хлорид натрия применяют в качестве исходного сырья для более 1500 производств различных веществ и материалов. Хлорид натрия – пищевой продукт, консервирующее средство, применяется в качестве сырья в производстве карбоната натрия, хлора, гидроксида натрия и др. Общее потребление хлорида натрия, включая производственное, в отдельных странах достигает 25–75 кг/год. В качестве корма в животноводстве расходуется 5–10 % произведенного хлорида натрия.

Пищевую соль подразделяют следующим образом:

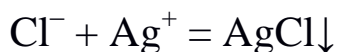
- по происхождению сырья – галит (каменная соль), морская (выпаренная из морской воды) и самосадочная;
- способу производства – молотая, выварочная;
- способу обработки – с добавками и без добавок;
- качеству – экстра, высшего, первого и второго сортов;
- гранулометрическому составу – размером частиц для сорта «экстра» и помолов № 0, № 1, № 2, № 3.

Требования к качеству пищевой соли регламентируются ГОСТ Р 51574-2018 «Соль пищевая. Общие технические условия».

Оборудование и реактивы: мерная колба вместимостью 50 см³, бюретка вместимостью 10 см³, растворы: нитрата серебра (0,1н., титрованный); хлорида натрия (0,1н., титрованный); хромата калия (насыщенный).

Экспериментальная часть

Для количественного определения хлорида натрия можно применить реакцию образования осадка галогенида серебра по уравнению



Раствор соли титруют раствором нитрата серебра, концентрация которого известна. Для определения конца реакции к раствору галогенида добавляют в качестве индикатора каплю насыщенного раствора хромата калия K₂CrO₄. Хромат калия с нитратом серебра дает малорастворимую соль Ag₂CrO₄ темно-красного цвета. Но растворимость хромата серебра значительно больше, чем хлорида серебра. Поэтому хромат серебра начинает выпадать в осадок только после практически полного осаждения ионов хлора. Внешне это проявляется в начинающемся побурении ранее белого осадка, что и служит признаком конца реакции между хлоридом натрия и нитратом серебра.

1. Выполнение работы.

Получить у преподавателя в мерную колбочку вместимостью 50 см³ некоторое количество раствора хлорида натрия. Довести объем раствора хлорида натрия до метки, прибавляя к нему из промывалки дистиллированную воду. Воду прибавлять отдельными порциями, каждый раз перемешивая раствор круговыми движения-

ми колбы. Последние капли воды добавлять пипеткой до тех пор, пока нижний уровень мениска жидкости не совпадет с меткой на шейке колбы. После этого плотно закрыть колбу пробкой и хорошо перемешать раствор.

Бюретку вместимостью 10 см^3 промыть небольшим объемом титрованного $0,1\text{н.}$ раствора нитрата серебра. Укрепить бюретку в штативе и через воронку налить в нее тот же раствор нитрата серебра несколько выше нулевого деления. (Кончик бюретки также должен быть заполнен.) Выпуская избыток раствора через нижний конец бюретки, довести уровень жидкости в бюретке до нуля.

В коническую колбочку емкостью 250 см^3 сухой пипеткой внести 5 см^3 приготовленного раствора хлорида натрия и налить из промывалки приблизительно такой же объем воды. Туда же добавить одну каплю насыщенного раствора индикатора – хромата калия. Провести ориентировочное титрование. Для этого в колбочку с раствором хлорида натрия добавлять из бюретки небольшими порциями (по $0,5\text{ см}^3$) раствора нитрата серебра. Раствор при этом нужно все время перемешивать круговыми движениями колбочки. Необходимо уловить момент, когда чисто-желтый цвет жидкости с осадком перейдет в буроватый. В этот момент нужно прекратить титрование и определить объем израсходованного раствора нитрата серебра.

Повторить титрование еще три раза, но более точно, добавляя последние порции раствора нитрата серебра по каплям. Перед каждым титрованием колбочку для раствора хлорида натрия необходимо тщательно вымыть и сполоснуть дистиллированной водой, а уровень раствора нитрата серебра довести до нуля.

2. Обработка результатов анализа.

Написать уравнение реакции. Данные опыта занести в таблицу 1.

Из данных последних трех титрований взять среднее значение объема израсходованного раствора нитрата серебра. Зная эквивалентность (молярную концентрацию) последнего и объемы вступивших в реакцию растворов, рассчитать нормальность анализируемого раствора хлорида натрия и содержание соли в нем.

Таблица 1

Экспериментальные данные

№ п/п	Объем раство- ра хлорида натрия, см ³	Индикатор (хромат калия), капли	Объем израсходован- ного 0,1н. раствора нитрата серебра, см ³
1	5	I	30,42
2	5	1	30,44
3	5	1	30,43
			Среднее: 30,43

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие вы знаете сорта поваренной соли?
2. Назовите области применения хлорида натрия.
3. Назовите способы получения хлорида натрия.
4. Каким методом можно определить содержание хлорида натрия в продукте?

Лабораторная работа № 16**Аналитический контроль солей аммония**

Цель: ознакомиться со свойствами некоторых солей аммония и выполнить аналитический контроль хлорида аммония

Соли аммония, обладая рядом специфических свойств, нашли широкое применение в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве, быту.

Хлорид аммония NH_4Cl – бесцветные кристаллы с плотностью 1,53 г/см³. При нагревании возгоняется без плавления, диссоциируя на аммиак и хлороводород. Хлорид аммония применяют при пайке металлов, цинковании, лужении, в текстильной промышленности, в производстве фармацевтических препаратов, для наполнения гальванических элементов и т. д. Как удобрение хлорид аммония имеет весьма незначительное применение, что объясняется отрицательным действием иона хлора на некоторые культуры, в особенности при накоплении хлора в почве в результате неоднократного внесения этого удобрения.

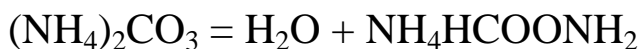
Хлорид аммония технический (нашатырь) выпускается двух сортов с содержанием основного вещества 99,5 и 99,0 % масс, для первого и второго сорта соответственно. Регламентируется содержание нерастворимых в воде веществ, солей тяжелых металлов, железа, мышьяка и др.

К углеаммонийным (углекислым) солям аммония относят: безводный карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, моногидрат карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 «полуторную» соль $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$ (сесквикарбонат аммония).

Карбонат аммония – бесцветные кристаллы с сильным запахом аммиака, теряющие на воздухе свой блеск. Это неустойчивая соль. На воздухе уже при комнатной температуре влажный карбонат аммония теряет аммиак, превращаясь в кислую соль:



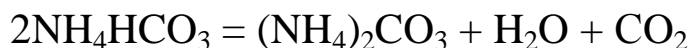
Одновременно происходит разложение соли с выделением воды и образованием карбамата аммония:



Карбонат аммония хорошо растворим в воде, малорастворим в спирте и глицерине. Сухая соль разлагается при 58 °С на NH_3 , CO_2 и H_2O .

Технический карбонат аммония представляет собой смесь карбоната, гидрокарбоната и карбамата аммония.

Гидрокарбонат аммония – белые ромбические кристаллы с плотностью 1,57 г/см³. Он более стоек, чем карбонат аммония. На воздухе медленно разлагается. Декарбонизация водного раствора гидрокарбоната аммония при 20 °С идет медленно, а при нагревании резко ускоряется:



Углеаммонийные соли применяют в хлебопечении (вместо дрожжей), при крашении и промывке шерсти, в фотографии, медицине и др. Заслуживает внимания зарубежный опыт (США) при-

менения солей аммония вместе с мочевиной в виде жидких удобрений.

Карбонат аммония выпускают двух видов: реактивной квалификации («х. ч.», «ч. д. а.», «ч.») и для пищевых целей. Карбонат аммония для пищевых целей должен содержать не менее 28 и не более 35 % масс. NH_3 ; остаток после прокаливания не более 0,2 % масс. Должны отсутствовать соли тяжелых металлов, мышьяка, соляной кислоты и органические примеси.

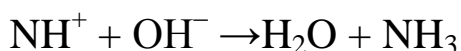
Углеаммонийные соли упаковывают в барабаны из кровельного железа или в коробки из белой жести, выложенные изнутри двумя слоями бумаги, а также в деревянные бочки и мешки из прорезиненной ткани. На месте потребления (во избежание разложения) углеаммонийные соли должны храниться в хорошо закрытой таре.

Оборудование и реактивы: аналитические весы; штатив; бюретки вместимостью 25 и 50 см^3 ; мерная колба вместимостью 250 см^3 и 50 см^3 ; колбы конические вместимостью 250 см^3 ; стакан вместимостью 150 см^3 ; мерный цилиндр вместимостью 10 см^3 ; мерная пипетка вместимостью 5 см^3 и 10 см^3 ; плитка электрическая, раствор NaOH (19,5%-й); HCl (0,1н.); NH_4Cl (крист.); NaOH (0,1н.); индикатор – метиловый оранжевый; лакмусовая бумага, нитрат серебра (0,1н.); хлорид аммония (0,5н.); хромат калия (насыщ.).

Экспериментальная часть

Опыт 1. Определение содержания аммиака в солях аммония методом обратного титрования

Соли аммония проявляют свойства столь слабых кислот, что их прямое титрование невозможно. Используют косвенные методы: метод обратного титрования или метод замещения. Определение аммиака методом обратного титрования проводят следующим образом. К раствору соли аммония добавляют точно измеренное количество щелочи в избытке. Часть щелочи вступает в реакцию



Раствор кипятят до полного удаления аммиака. Избыток щелочи остается в растворе, его титруют раствором кислоты. Зная коли-

чество щелочи, введенное в раствор соли аммония и оставшееся после удаления аммиака вычисляют содержание аммиака в соли.

Выполнение работы

1. Приготовление рабочего раствора NaOH и установление его концентрации. Гидроксид натрия не обладает свойствами стандартного вещества он гигроскопичен, легко реагирует с углекислым газом воздуха Поэтому сначала готовят раствор NaOH с приблизительной концентрацией, а точную концентрацию устанавливают по растворам стандартных (установочных) веществ (щавелевая кислота, бензойная и др.) или по стандартизированному раствору хлороводородной кислоты. Массу NaOH, необходимую для приготовления 250 см³ раствора с молярной концентрацией эквивалентов 0,1 моль/дм³, вычисляют по формуле

$$m(\text{NaOH}) = C_{\text{эк}}(\text{NaOH}) M_{\text{эк}}(\text{NaOH}) V_{\text{м.к.}},$$

где $C_{\text{эк}}(\text{NaOH})$ – молярная концентрация эквивалентов NaOH, моль/дм³;

$M_{\text{эк}}(\text{NaOH})$ – молярная масса эквивалентов NaOH, г/моль;

$V_{\text{м.к.}}$ – объем мерной колбы, дм³.

Массу раствора NaOH вычисляют по формуле

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

где $m(\text{NaOH})$ – масса NaOH, г; $\omega(\text{NaOH})$ – массовая доля гидроксида натрия в растворе, % масс.

Объем концентрированного раствора NaOH определяют по формуле

$$V(\text{NaOH}) = m(\text{NaOH})/\rho,$$

где ρ – плотность раствора NaOH, г/см³.

Отбирают рассчитанный объем концентрированного раствора NaOH, мерным цилиндром, переносят его в мерную колбу, доливают до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Приготовленный раствор имеет приблизительную концентрацию. Отбирают пипеткой аликвотную часть раствора

NaOH 10 см³ в коническую колбу, добавляют 1-2 капли метилового оранжевого и титруют из бюретки рабочим раствором хлороводородной кислоты до перехода окраски из желтой в оранжевую. Молярную концентрацию эквивалентов раствора NaOH вычисляют по закону эквивалентов:

$$C_{\text{эк}}(\text{NaOH}) = \frac{C_{\text{эк}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V_{\text{а.ч}}(\text{NaOH})},$$

где $C_{\text{эк}}(\text{HCl})$ – молярная концентрация эквивалентов HCl, моль/дм³;
 $V(\text{HCl})$ – средний объем хлороводородной кислоты, израсходованный на титрование, см³;

$V_{\text{а.ч}}(\text{NaOH})$ – объем аликвотной части раствора NaOH, см³.

2. Определение аммиака в солях аммония методом обратного титрования. Взвешивают на аналитических весах 0,15 г соли аммония, переносят в колбу для титрования и растворяют её в 50 см³ дистиллированной воды. К полученному раствору из бюретки вместимостью 50 см³ добавляют точно отмеренный объем раствора NaOH (30–40 см³) и кипятят до полного удаления аммиака. Для проверки полноты удаления аммиака через некоторое время в пары вносят красную лакмусовую бумажку, смоченную в дистиллированной воде. Если аммиак удален полностью, лакмусовая бумажка не должна синеть. После полного удаления аммиака раствор охлаждают, ополаскивают стенки колбы дистиллированной водой и титруют раствором хлороводородной кислоты, с индикатором метиловым оранжевым до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую. Массовую долю аммиака (% масс.) рассчитывают по формуле

$$\omega(\text{NH}_3) = \frac{(V(\text{NaOH}) \cdot C_{\text{эк}}(\text{NaOH}) - V(\text{HCl}) \cdot C_{\text{эк}}(\text{HCl})) \cdot M_{\text{эк}}(\text{NH}_3)}{m(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot 1000} \cdot 100,$$

где $C_{\text{эк}}(\text{NaOH})$ – молярная концентрация эквивалентов NaOH, моль/дм³;

$V(\text{NaOH})$ – объем раствора NaOH, см³;

$C_{\text{эк}}(\text{HCl})$ – молярная концентрация эквивалентов HCl, моль/дм³;

$V(\text{HCl})$ – объем рабочего раствора, израсходованный на титрование, см³;

$M_{\text{эк}}(\text{NH}_3)$ – молярная масса эквивалентов аммиака, г/моль;

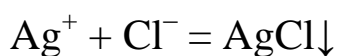
$m(\text{NH}_4\text{Cl})$ – масса навески соли аммония, г.

При расчете массы аммиака в растворе соли аммония используют формулу

$$m(\text{NH}_3) = \frac{(V(\text{NaOH}) \cdot C_{\text{эк}}(\text{NaOH}) - V(\text{HCl}) \cdot C_{\text{эк}}(\text{HCl})) \cdot M_{\text{эк}}(\text{NH}_3)}{1000}.$$

Опыт 2. Определение содержания хлорид-иона в солях аммония

Для количественного определения хлорид-иона используют реакцию образования осадка галогенида серебра



Раствор соли титруют раствором нитрата серебра, концентрация которого известна. Для определения конца реакции к раствору галогенида добавляют в качестве индикатора каплю насыщенного раствора хромата калия K_2CrO_4 . Хромат калия с нитратом серебра дает малорастворимую соль Ag_2CrO_4 тёмно-красного цвета. Поскольку растворимость хромата серебра значительно больше растворимости хлорида серебра, хромат серебра начинает выпадать в осадок только после практически полного осаждения ионов хлора. Внешне это проявляется в побурении белого осадка хлорида серебра, что и служит признаком конца реакции между хлоридом натрия и нитратом серебра.

Выполнение работы

Получите у преподавателя в мерную колбу вместимостью 50 см^3 некоторое количество раствора хлорида аммония. Доведите объем раствора хлорида аммония до метки, прибавляя к нему из промывалки дистиллированную воду. Воду прибавляйте отдельными порциями, каждый раз перемешивая раствор круговыми движениями. Последние капли воды добавляйте пипеткой до тех пор, пока нижний уровень мениска жидкости не совпадет с меткой на шейке колбы. После этого плотно закройте колбу пробкой и раствор хорошо перемешайте.

Бюретку вместимостью 10 см^3 промойте небольшим количеством титрованного $0,1 \text{ н.}$ раствора нитрата серебра. Укрепите бюретку в штативе и через воронку налейте в нее тот же раствор нитрата серебра несколько выше нулевого деления. Выпуская избыток

раствора через нижний конец бюретки, доведите уровень жидкости в бюретки до нуля.

В коническую колбу емкостью 250 см^3 сухой мерной пипеткой внесите 5 см^3 приготовленного раствора хлорида аммония и налейте из промывалки приблизительно такой же объем воды. Туда же добавьте одну каплю насыщенного раствора индикатора – хромата калия. Проведите ориентировочное титрование. Для этого в колбу с раствором хлорида аммония добавляйте из бюретки небольшими порциями (по $0,5\text{ см}^3$) раствор нитрата серебра. При этом раствор в колбе непрерывно перемешивайте круговыми движениями. Необходимо уловить момент, когда чисто желтый раствор с осадком станет бурым. В этот момент прекратите титрование и определите объем израсходованного раствора нитрата серебра.

Повторите титрование три раза, но более точно, добавляя последние порции раствора нитрата серебра по каплям. Перед каждым титрованием колбу для титрования тщательно вымойте и сполосните дистиллированной водой, а уровень раствора нитрата серебра доведите до нуля.

Из результатов трех последних титрований возьмите среднее значение объема израсходованного раствора нитрата серебра. Зная нормальность последнего и объемы вступивших в реакцию растворов, рассчитайте нормальность анализируемого раствора и содержание хлорида аммония в нем (моль, г).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Расскажите о физико-химических свойствах и применении солей аммония.
2. Назовите виды сырья, используемого в производстве солей аммония.
3. Расскажите о методах анализа азота в солях аммония.
4. Расскажите о методах анализа хлорид-иона в солях аммония.

Лабораторная работа № 17

Определение массовой доли нитрита натрия

Цель работы: определить массовую концентрацию нитрита натрия в образце. Произвести метрологическую и статическую обработку результатов анализа.

Нитрит натрия (NaNO_2) – это неорганическое соединение, натриевая соль азотистой кислоты. Он широко применяется в пищевой промышленности, медицине, химическом синтезе и других областях. Несмотря на свою полезность, нитрит натрия может быть токсичным при неправильном использовании, поэтому его применение строго регламентируется.

Физические и химические свойства:

- Молярная масса: 68,995 г/моль;
- Внешний вид: белые или желтоватые кристаллы;
- Растворимость: хорошо растворяется в воде (84,8 г/100 мл при 20 °C);
- Температура плавления: 271 °C;
- Насыщенный раствор кипит при 128 °C;
- Разложение: при нагревании выше 320 °C разлагается с выделением кислорода и оксидов азота.

Нитрит натрия проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства, что делает его важным реагентом в химических реакциях.

В соответствии с ГОСТ 12.1.044 является окислителем умеренной силы, способствует самовозгоранию горючих материалов. Взаимодействие нитрита натрия с горючими веществами может сопровождаться взрывом.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) нитрита натрия в воздухе рабочей зоны – 0,1 мг/м³ по ГОСТ 12.1.005. По степени воздействия на организм человека нитрит натрия относится к 1-му классу опасности с остронаправленным механизмом действия (вещество чрезвычайно опасное) по ГОСТ 12.1.007.

Попадая в организм человека, нитрит натрия вызывает изменения крови (метгемоглобинемия), центральной нервной системы, печени, почек, легких и мозга. Кумулятивные свойства выражены

слабо. Нитрит натрия способен раздражать кожу и слизистые оболочки. Возможно проникновение через неповрежденную кожу.

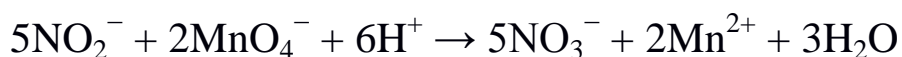
Отбор проб. Точечные пробы отбирают щупом, погружая его по вертикальной оси на 3/4 глубины мешка. Масса отобранной пробы не должна быть менее 0,2 кг. Допускается на предприятии-изготовителе отбирать точечные пробы от движущегося потока механическим или щелевым пробоотборником непрерывно или через равные промежутки времени методом полного пересечения струи в местах перепада потока или из незашитых (незаваренных) мешков щупом, погружая его на 1/3 глубины мешка, или совком. Масса точечной пробы, отобранной от движущегося потока, не менее 0,2 кг – от 5 до 10 т продукта.

Отобранные пробы соединяют вместе, тщательно перемешивают и методом квартования отбирают среднюю пробу массой не менее 0,5 кг.

Суть методики определения массовой доли нитрита натрия (NaNO_2) представляет собой йодометрическое определение нитрита натрия с использованием перманганата калия (KMnO_4) в качестве окислителя и тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) для обратного титрования выделившегося йода.

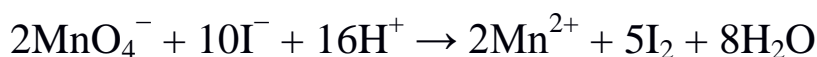
Основные стадии:

1. Окисление нитрита перманганатом в кислой среде:



(Избыток KMnO_4 остается после реакции.)

2. Взаимодействие избытка KMnO_4 с KI в кислой среде с выделением йода:



3. Титрование выделившегося йода тиосульфатом натрия:



Сначала титруют до слабо-желтой окраски (конец титрования свободного йода). Затем добавляют крахмал (образуется синий

комплекс с йодом) и продолжают титрование до полного обесцвечивания.

4. Проведение контрольного опыта (для учета расхода KMnO_4 на побочные реакции).

Методика определения

Оборудование и реактивы: весы лабораторные, мерная колба, колба коническая, пипетки Мора, бюретки, цилиндры, стаканчик, воронка, вода дистиллированная, йодид калия, перманганат калия раствор с концентрацией ($1/5 \text{ KMnO}_4$) $0,1 \text{ моль/дм}^3$, кислота серная $1 : 5$, крахмал раствор с массовой долей $0,5 \%$, натрий серноватистокислый раствор концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Экспериментальная часть

Навеску нитрита натрия массой ($2,5000 \pm 0,0002$) г растворяют в мерной колбе с дистиллированной водой, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. 25 см^3 приготовленного раствора переносят в коническую колбу, приливают 50 см^3 раствора перманганата калия, 20 см^3 раствора серной кислоты и выдерживают в течение 15 мин, периодически перемешивая. Затем к раствору добавляют 200 см^3 воды, ($2,00 \pm 0,02$) г йодида калия, перемешивают и титруют раствором серноватистокислого натрия до слабо-желтой окраски, после чего добавляют $2-3 \text{ см}^3$ раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора. Одновременно готовят контрольный раствор в тех же условиях и с теми же количествами реактивов, но вместо 25 см^3 анализируемого раствора используют 25 см^3 воды.

Обработка результатов.

Массовую долю нитрита натрия NaNO_2 X , %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot 0,00345 \cdot 100 \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot (100 - X_4) \cdot 25},$$

где V – объем раствора серноватистокислого натрия концентрации точно $0,1 \text{ моль/дм}^3$, израсходованный на титрование контрольного раствора, см^3 ;

V_I – объем раствора серноватистокислого натрия концентрации точно 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование анализируемой пробы, см³;

0,00345 – масса нитрита натрия, соответствующая 1 см³ раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/дм³, г;

m – масса навески нитрита натрия, г;

X_4 – массовая доля воды в анализируемом продукте, %.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,1 %. Допускаемая относительная суммарная погрешность результата анализа $\pm 0,3$ % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем суть методики определения?
2. Какие ваши действия если абсолютное расхождение между результатами превышает 0,1 %?
3. Какими свойствами обладает исследуемое вещество и какие меры безопасности необходимо соблюдать при работе с ним?
4. Произвести оценку промахов в результатах химического анализа, полученных всеми подгруппами по Q-критерию.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 18

Анализ воды

Цель работы: определение некоторых показателей качества сточных вод, ознакомление с соответствующими методиками.

Общее количество воды на земле оценивается в 14000000 км³. Однако стационарные запасы пресных вод, пригодных для использования, составляют около 4 млн. км³.

В результате интенсивного использования водных ресурсов не только изменяется количество воды, пригодной для той или иной области хозяйственной деятельности, но и происходит изменение составляющих водного баланса, гидрологического режима водных объектов и, самое главное, изменяется ее качество.

Качество воды – это характеристика ее состава и свойств, определяющая ее пригодность для конкретных видов водопользования.

В основе рационального использования водных ресурсов лежит контроль показателей качества воды.

Показатели качества – это перечень свойств воды, численные значения которых сравнивают с нормами качества воды.

Нормы качества – это установленные значения показателей качества воды для конкретных видов водопользования, в частности, ПДК (предельно допустимая концентрация) загрязняющих веществ.

Существуют стандартные методы анализа санитарно-химических показателей качества воды. Данные лабораторные работы знакомят с отдельными методами определения показателей качества сточных вод.

Оборудование и реактивы: сушильный шкаф, весы аналитические, колба, объемом 500 мл, стакан мерный на 100 мл, стаканы емкостью 50 мл, фильтры, лотки, эксикатор, лист белой бумаги, проба воды 500 мл, дистиллированная вода, пробирки, 0,1н. раствор соляной кислоты; индикатор метиловый оранжевый; бюретка на 25 мл.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Определение концентрации твердого в сточной воде (определение содержания взвешенных частиц в воде)

Промышленные сточные воды, как правило, содержат значительное количество малорастворимых и нерастворимых примесей (взвешенных веществ). Взвешенные вещества представляют собой вещества минерального и органического происхождения, смываемые с верхнего покрова земли дождями или талыми водами во время весенних паводков. Наличие взвешенных частиц в воде обусловлено присутствием частиц полезных ископаемых, песка, глины, ила, водорослей, планктона и продуктов их распада, а также сбросами сточных вод и другими антропогенными факторами.

Количественный анализ взвешенных веществ в воде основан на их отделении путем фильтрования, например беззольные бумажные фильтры с последующим определением гравиметрическим способом. Гравиметрическое определение (взвешивание) производят на аналитических весах.

1. Для этого фильтр средней плотности, диаметром 9–11 см помещают в лоток и высушивают в сушильном шкафу в течение 0,5 часа при температуре 105 °С. Затем охлаждают в эксикаторе 0,5 часа и взвешивают на аналитических весах.

2. Фильтрование пробы воды производят на воронке диаметром 60–70 мм, в которую вставляют и расправляют высушенный фильтр, сложенный вчетверо. Фильтр должен плотно прижаться к стенкам воронки и отстоять от ее верхнего края на 0,5–1 см. Поток суспензии направить на боковую стенку воронки, чтобы не порвать фильтр.

3. После фильтрования фильтр подсушить на воздухе в течение 10 минут в лотке, а затем сушить в сушильном шкафу до постоянной массы в течение 40–60 минут при температуре 105 °С. В период просушки фильтра необходимо провести дальнейшее исследование воды.

4. Высушенную пробу охладить в эксикаторе 0,5 часа и взвесить на аналитических весах. Концентрацию твёрдого (г/л) определить по формуле

$$w_t = \frac{(a-b) \cdot 1000}{V},$$

где a – масса фильтра с осадком, г;

b – масса фильтра, г;

V – объем пробы сточной воды, взятой для анализа, мл.

Опыт 2. Определение цветности воды

Цветностью называют показатель качества воды, характеризующий интенсивность окраски воды. Цветность воды – характеристика воды, определяемая содержанием взвешенных частиц песка, глины, ила и т. д. В естественных условиях цветность воды обусловлена главным образом присутствием гуминовых веществ и комплексных соединений трехвалентного железа. Цветность является косвенным показателем количества содержащихся в воде растворенных органических веществ и относится к важнейшим физико-химическим показателям свойств природных вод и питьевой воды. Высокая цветность воды ухудшает ее органолептические свойства и оказывает отрицательное влияние на развитие водной флоры

и фауны в результате резкого снижения концентрации растворенного кислорода в водоеме, который расходуется на окисление соединений железа и гумусовых веществ. Сам по себе показатель цветности не говорит о характере загрязнения, но если он высокий, значит, какие-то загрязнения есть.

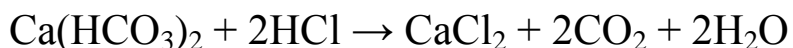
1. Качественную оценку цветности воды проводят, сравнивая ее с дистиллированной. Для этого в пробирку №1 налить дистиллированную воду, в пробирку №2 – отфильтрованную воду из первого опыта.

2. На фоне белого листа бумаги при дневном освещении воду рассматривают сбоку и сверху. Сравнивают цветность и указывают наблюдаемый цвет воды в пробирке №2 (слабо-жёлтый, бурый, серый и т. д.).

Опыт 3. Определение временной жесткости воды

К ионам жесткости относятся Ca^{2+} и Mg^{2+} , причем наличие их в виде гидрокарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ обуславливает временную жесткость воды, а в виде сульфатов или хлоридов – постоянную. Сумма временной и постоянной жесткости составляет общую жесткость воды, выражаемую обычно в миллиграмм-эквивалентах ионов кальция и магния на литр воды. Вода с жесткостью менее 4 мг-экв/л называется мягкой, от 4 до 8 – средней, от 8 до 12 – жесткой, свыше 12 мг-экв/л – очень жесткой.

Методика определения временной жесткости воды основана на взаимодействии гидрокарбонатов кальция и магния с соляной кислотой:



1. Наполнить бюретку 0,1н. раствором соляной кислоты до нулевой метки (проследить, чтобы нижний конец бюретки не содержал воздушного пузырька).

2. В три конические колбы отобрать по 25 мл фильтрата анализируемой сточной воды, добавить в каждый по 3 капли индикатора метилового оранжевого и титровать раствором соляной кислоты (HCl) до перехода окраски от желтой к розово-оранжевой.

3. На подставку штатива с бюреткой поместить лист белой бумаги, чтобы удобнее было наблюдать изменение цвета. Постепенно, по каплям, добавлять в стакан с содержимым соляную кислоту из бюретки, встряхивая стакан. Продолжать добавление кислоты до перехода окраски из желтой в розово-оранжевую. Отметить по бюретке объем HCl, пошедший на титрование. Результаты занести в таблицу 1.

Вычислить временную жёсткость по формуле

$$Ж_{\text{к}} = \frac{C_{\text{к}} V_{\text{к}} 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Таблица 1

Экспериментальные данные

Номер опыта	Объем пробы воды, мл	Объем раствора HCl, израсходованного на титрование, мл	Среднее значение объема соляной кислоты ($V_{\text{к}}$, мл), израсходованного на титрование
1.			
2.			
3.			

где $Ж_{\text{к}}$ – временная жёсткость, ммоль/л;

$V_{\text{к}}$ – объем соляной кислоты, мл;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ – объём пробы воды, мл;

$C_{\text{к}}$ – концентрация соляной кислоты.

В конце работы студенты делают вывод о степени чистоты исследуемого.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Анализ воды. Классификация вод.
2. Назовите показатели качества воды.
3. Оформление результатов анализа проб воды

Лабораторная работа № 19

Влажность. Методы определения влажности

Цель: изучить виды влаги, научиться определять влажность твердого топлива.

Все виды твердого топлива содержат влагу, которая является важной теплотехнической характеристикой. Высокая влажность топлива вызывает много трудностей при сжигании. Снижается теплота сгорания, растут расходы топлива и объемы продуктов сгорания, увеличиваются потери теплоты с уходящими газами. Влажность влияет на процесс окисления топлива при хранении, является причиной смерзаемости углей. Основным технологическим показателем качества добытого товарного топлива является общая влага. Общей влаге топлива, соответствующей различным начальным состояниям анализируемой пробы, присвоены определенные названия:

- рабочая влага W_t^r – общая влага рабочей массы топлива, т. е. топлива, находящегося в таком состоянии, в каком оно прибывает потребителю;

- влага воздушно-сухого топлива W_h – часть общей влаги, оставшейся в топливе после доведения его до воздушно-сухого состояния;

- аналитическая влага W_a – общая влага аналитической пробы топлива.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Определение внешней влаги

Сущность метода заключается в высушивании топлива массой не менее 0,5 кг и крупностью кусков не более 20 мм до постоянной массы и вычислении потери массы. Внешнюю влагу определяют сушкой лабораторной пробы топлива при комнатной температуре или в сушильном шкафу. Температура сушильного шкафа должна быть не более $(40 \pm 5)^\circ\text{C}$ – для бурых углей и не более $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$ – для каменных углей и горючих сланцев.

Выполнение работы:

1. Взвесить противень.

2. Навеску топлива поместить на противень и разравнять так, чтобы толщина слоя была не более 1 см.

3. Противень с пробой взвесить с точностью до 0,05 г и поставить для свободной сушки в помещении с хорошей вентиляцией или в сушильный шкаф. Время сушки в сушильном шкафу не должно превышать 8 часов. Для бурых углей время сушки может быть продлено.

4. Во время сушки топливо периодически взвешивать и после взвешивания осторожно перемешивать, не допуская потерь.

5. Сушку считают законченной, когда расхождение в массе за последний час между двумя последними взвешиваниями будет не более 0,3 % первичной навески для бурых углей и 0,1 % – для каменных.

6. Результаты взвешивания занести в таблицу 1.

Таблица 1

Определение внешней влаги топлива

№ противня	Масса противня, г	Масса противня с навеской		Масса навески, г	Потеря массы навески при просушивании, г
		до просушки	после просушки		
	g	G	G_1	$G_m = G - g$	$G_3 = G_m - G_1$

Примечание: проба шлака, после доставки с места отбора высыпается на противень ровным слоем и сушится при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и измельчается в дальнейшем также как и топливо.

7. Содержание внешней влаги в топливе вычислить по формуле

$$W_{\text{ex}} = \frac{G_3}{G_T} \cdot 100\%.$$

Примечание: при ускоренном методе контрольное просушивание не проводится. Определение внешней влаги производят в одной навеске.

Опыт 2. Определение влаги аналитической пробы

Сущность метода заключается в высушивании навески аналитической пробы топлива (максимальный размер частиц не более 0,2 мм) в сушильном шкафу при температуре (105–110) °С или при

температуре $(160 \pm 5)^\circ\text{C}$ (ускоренный метод) и вычислении массовой доли влаги по потере массы.

Выполнение работы:

1. Установить температуру в сушильном шкафу $(105\text{--}110)^\circ\text{C}$ или $(160 \pm 5)^\circ\text{C}$ (ускоренный метод).

2. Включить сушильный шкаф.

3. Взвесить два пронумерованных бюкса с точностью до $0,0002\text{ г}$.

4. Пробу топлива тщательно перемешать в банке и на разной глубине отобрать в предварительно взвешенные бюксы две навески массой по $1 \pm 0,1\text{ г}$ каждая с точностью $0,0002\text{ г}$.

5. Навеску равномерно распределить по дну бюксы, легким постукиванием.

6. Открытые бюксы с навесками поместить в предварительно нагретый сушильный шкаф и сушить по режиму, указанному в таблице 2.

Таблица 2

Продолжительность высушивания

Вид топлива	Продолжительность подсушивания, мин	
	$105\text{--}110^\circ\text{C}$	$160 \pm 5^\circ\text{C}$
Каменные угли, антрацит и горючие сланцы	30	5
Бурые угли и лигниты	60	10

7. Отчет времени сушки ведут с момента установления (восстановления) требуемой температуры.

8. Бюксы вынуть из сушильного шкафа, закрыть крышками и охладить 5 минут на воздухе, затем в эксикаторе до комнатной температуры.

9. Бюксы взвесить.

Контрольное просушивание при ускоренном методе определения влажности не проводят. Результаты взвешивания заносят в таблицу 3. Определение влаги аналитической пробы производят параллельно в двух навесках.

Содержание влаги аналитической пробы $W_a, \%$, вычисляют по формуле

$$W^a = \frac{\Delta G}{G_T} \cdot 100\%.$$

Таблица 3

Определение влаги аналитической пробы топлива

№ бюксы	Масса бюксы, г	Масса бюксы с пробой, г		Масса навески до просушивания, г	Масса пробы после просушивания	Потеря массы навески	Влага аналитической пробы, %
		до просушки	после просушки				
	g	G_1	G_2	$G_T = G_1 - g$	$G = G_2 - g$	$\Delta G = G_T - G$	W^a

Общая влага рабочего топлива подсчитывается, %, по формуле

$$W_t^r = W_{ex} + W_{cp}^a \frac{100 - W_{ex}}{100}, \%,$$

где W_{ex} – внешняя влага топлива, %, определенная в опыте 1.

Таблица 4

Допускаемые расхождения

Содержание влаги, %	Вид влаги	Допустимые расхождения полученных результатов	
		в одной лаборатории	в разных лабораториях
До 10	W_t и W_h	0,3 %	0,5 %
	W^a	0,2 абс. %	
Свыше 10	W_t и W_h	3,0 отн. %	5,0 отн. %
	W^a	2,0 отн. %	

Расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 4. В противном случае определения повторяют.

За результат определения принимают среднее арифметическое результатов двух определений, если расхождения не превышают допускаемые.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Перечислить и охарактеризовать виды влаги.

2. Как влияет влажность угля на транспортировку, теплоту сгорания?
3. Дать классификацию продуктов обогащения в зависимости от влажности.
4. Назвать основные методы обезвоживания продуктов обогащения.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 20

Зольность. Методы определения зольности топлива, шлака и золы

Цель: определить зольность топлива, шлака и золы.

Золой (*A*) называется твердый неорганический остаток, образующийся в результате полного сжигания топлива при свободном доступе кислорода, представляющий собой продукт полного окисления и термического превращения минеральных компонентов углей. Минеральные вещества при сжигании твердого топлива не только снижают теплоту сгорания топлива, но и вызывают необходимость расхода тепла на нагрев, разложение и ошлакование этих примесей.

Определяемым параметром является — зольность — это масса золы, полученной в стандартных условиях, отнесенная к единице массы угля и выраженная в процентах.

Определение зольности проб бурых и каменных углей, антрацита и горючих сланцев, продуктов их обогащения, породных прослоек в углях и сланцах, шлака и уноса производится согласно ГОСТ Р 55661-2013.

Сущность метода заключается в сжигании пробы топлива в муфельной печи, нагреваемой с определенной скоростью до температуры 815 ± 15 °С и выдерживанием при этой температуре до постоянной массы. Свойства каменного угля и кокса в отличие от бурого угля допускают более высокие скорости нагрева.

ГОСТ Р 55661-2013 устанавливает метод определения зольности при медленном и ускоренном озолении. Ускоренное озоление производят с естественной вентиляцией или с подачей в муфельную электропечь кислорода.

Оборудование и реактивы: фарфоровые лодочки, шпатель, муфельная печь.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Медленное озоление

Для определения зольности топлива следует применять лодочки № 1, 2, 3 согласно ГОСТ 9147-80 и ГОСТ 19908-90.

Выполнение работы:

1. Взвесить прокаленные и пронумерованные фарфоровые лодочки.

2. Тщательно перемешать топливо в банке.

3. В двух-трех местах по глубине отобрать шпателем анализируемую пробу (топливо, шлак, унос) в количестве $1 \pm 0,1$ г.

4. Поместить пробу топлива равномерным слоем, не допуская насыпания на края, в лодочки.

5. Лодочку с навеской поместить в муфельную печь при комнатной температуре.

6. Для озоления каменных углей и антрацита температуру муфельной печи повысить в течение 30 мин до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в течение следующих 30–60 минут до $(815 \pm 15)\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдержать 60 минут.

7. Для озоления бурых углей и горючих сланцев температуру печи повысить в течение 30 мин до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, в течение следующих 30 минут до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем в течении 60 минут до $(815 \pm 15)\text{ }^{\circ}\text{C}$. При достижении указанной температуры $(815 \pm 15)\text{ }^{\circ}\text{C}$ выдержать в течении 60 минут.

8. После прокаливания лодочки вынуть из печи и охладить на воздухе 10 минут, а затем в эксикаторе до комнатной температуры.

9. После охлаждения лодочку с зольным остатком взвесить.

10. Контрольные прокаливания при $(815 \pm 15)\text{ }^{\circ}\text{C}$ по 15 минут проводить до тех пор, пока изменение массы станет не более 1 мг.

Все взвешивания производят с погрешностью не более 0,2 мг. Результаты определений представляют в виде таблицы 1.

Таблица 1

Определение зольности (топлива, шлака, уноса)

№ п/п	Масса лодочки, г	Масса лодочки с пробой, г				Масса пробы до прокаливания, г	Масса золowego остатка, г	Зольность аналитической пробы, %
		До прокаливания	После прокаливания					
			перво-го	второ-го	<i>i</i> -го			
<i>g</i>	<i>G</i> ₁	<i>G</i> ₂ ¹	<i>G</i> ₂ ²	<i>G</i> ₂ ^{<i>i</i>}	<i>G</i> _Т = <i>G</i> ₁ - <i>g</i>	<i>G</i> = <i>G</i> ₂ ^{<i>i</i>} - <i>g</i>	<i>A</i> ^{<i>a</i>} = (<i>G</i> / <i>G</i> ₁)·100	

Примечание: G_2^i – масса лодочки с зольным остатком после последнего прокаливания, г.

Средняя зольность аналитической пробы, %, равна

$$A_{\text{ср}}^a = \frac{A_1^a + A_2^a}{2}.$$

Пересчёт зольности аналитической пробы на сухую и рабочую массу, %, производят по формулам (1, 2):

$$A^d = A_{\text{ср}}^a \frac{100}{100 - W^a} \quad (1),$$

$$A^r = A_{\text{ср}}^a \frac{100 - W_t^r}{100 - W^a} \quad (2).$$

где W^a и W_t^r – содержание в испытуемой пробе соответственно аналитической и рабочей влаги, %.

Опыт 2. Ускоренное озоление с естественной вентиляцией

Выполнение работы:

1. Муфельную печь разогреть до температуры $(815 \pm 15)^\circ\text{C}$ – для каменных бурых углей, лигнитов и антрацитов, $865 \pm 15^\circ\text{C}$ – для горючих сланцев.

2. Открыть дверцу муфельной печи и ввести в неё подставку с асбестовой пластинкой с установленными на ней в 1-2 ряда фарфоровыми лодочками с навесками топлива, шлака и уноса.

3. Первый ряд лодочек поместить у самого входа в печь и выдержать в таком положении в течение 5 минут; постепенное нагревание (продвижение) проб необходимо для того, чтобы предотвратить

их воспламенение или растрескивание, при которых возможен выброс части топлива из лодочек и уменьшение веса пробы.

4. Затем пластинку с лодочками продвинуть в муфельную печь со скоростью 1–2 см/мин и закрыть дверцу; продолжительность озоления навесок испытуемого топлива и температура муфельной печи указана в таблице 2.

Таблица 2

Продолжительность озоления навесок
и температура муфельной печи

Вид топлива	Температура печи, °C	Продолжительность озоления, мин
Каменные угли и антрацит	815±15	25
Угли бурые	815±15	20
Сланцы горючие	815±15	20

5. По истечении заданного времени подставку с лодочками вынуть из муфельной печи.

6. Охладить лодочки на подставке на воздухе до комнатной температуры.

7. Лодочки с зольным остатком взвесить.

8. Провести контрольное прокаливание при (815±15) °C по 15 минут до тех пор, пока изменение массы не станет не более 1 мг.

9. Показания испытаний занести в таблицу 1.

10. Обработка результатов

Вычисление результатов испытания аналитической пробы, а также пересчёт результатов на сухую и рабочую массу производят до сотых долей процента, а окончательный результат округляют до сотых долей процента.

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать величин, указанных в таблице 3.

Если расхождение между результатами двух параллельных определений превышает указанную величину, то производят третье определение и за окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух наиболее близких определений в пределах допускаемых расхождений.

Таблица 3

Допускаемые расхождения между результатами

Зольность (A^a , %)	Допускаемые расхождения полученных результатов	
	в одной лаборатории, %	в разных лабораториях, %
До 10	0,2 абс.	0,3 абс.
От 10 до 20	0,3 абс.	0,4 абс.
От 20 до 25	0,4 абс.	0,5 абс.
Свыше 25	0,5 абс.	0,7 абс.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какой процесс называется обогащением угля?
2. Назвать элементный состав углей.
3. Дать определение зольности.
4. Назвать виды золы.
5. Как влияет содержание минеральных примесей в угле на его качество?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 21**Определение содержания общей серы в твердом топливе**

Цель: научиться определять содержание серы в твердом топливе.

Метод основан на сжигании навески топлива со смесью оксида магния и карбоната натрия (смесь Эшка), дальнейшем растворении образовавшихся сульфатов и комплексонометрическом определении сульфат-ионов обратным титрованием.

Оборудование и реактивы: печь муфельная электрическая, щипцы тигельные, тигли фарфоровые неглазурованные для сжигания навески топлива со смесью Эшка вместимостью 25 см³, баня водяная, песочная или плитка нагревательная, весы технические с погрешностью взвешивания не более 0,01г, весы аналитические с погрешностью взвешивания не более 0,0001 г, стаканы стеклянные, фильтры бумажные, смесь Эшка, приготовленная из двух частей оксида магния и одной части углекислого натрия, водорода пероксид, (3 % раствор), кислота хлористоводородная (1:1), бария хлорид

($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), $C = 0,1$ моль/дм³, магния хлорид $C = 0,1$ моль/дм³, ЭДТА (Трилон Б), раствор $C = 0,05$ моль/дм³, аммония гидроксид, $C = 9,0$ моль/дм³, индикатор эриохром черный Т (сухой индикатор тщательно растирают в ступке в отношении 1:200 с KCl или NaCl), аммонийная буферная смесь (100 мл 20 % NH_4Cl + 100 мл 20 % NH_4OH и разбавляют водой до 1 л).

Экспериментальная часть

Навеску топлива массой 1,0 г, взятую на аналитических весах, помещают в фарфоровый тигель, в котором предварительно с погрешностью не более 0,1 г взвешено 3 г смеси Эшка. Содержимое тщательно перемешивают стеклянной палочкой, выравнивают поверхность осторожным постукиванием по тиглю и покрывают еще 2 г смеси Эшка.

Тигель помещают в муфельную печь, которую в течение 1,5 ч нагревают до 815 ± 10 °С и эту температуру поддерживают в течение 2 ч.

После сжигания навески топлива тигель вынимают из муфельной печи и охлаждают. Содержимое тигля переносят в мерный стакан вместимостью не менее 400 см³, а тигель тщательно промывают горячей водой. К содержимому стакана прибавляют до 10 см³ перекиси водорода, нагревают в течение 30 мин до 80 °С и кипятят в течение 5 мин для разложения пероксида водорода. Полученный раствор подкисляют соляной кислотой, добавляют 25 мл хлорида бария и оставляют на водяной бане на 1 час.

Содержимое стакана фильтруют через беззольный фильтр «синяя лента». Фильтрование проводят, не переводя, по возможности, осадок на фильтр. Осадок в стакане 5-6 раз промывают горячей водой, пропуская через фильтр промывные воды. Промывание продолжают до отрицательной реакции на Cl^- -ионы.

Фильтр помещают в колбу с осадком и расправляют стеклянной палочкой по дну колбы.

К осадку добавляют 5 мл гидроксида аммония, 6 мл раствора трилона Б, нагревают до кипения и кипятят 3-5 мин, периодически перемешивая.

После охлаждения, к раствору приливают 50 мл воды, 5 мл аммиачной буферной смеси и добавляют 50–70 мг сухого индикатора. Избыток трилона Б титруют раствором хлорида магния до перехода синей окраски в лиловую.

Обработка результатов.

$$S^a = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) \cdot \mathcal{E} \cdot V_K}{V_a \cdot m \cdot 1000},$$

где N_1 – концентрация раствора трилона Б, моль-экв/л;

V_1 – объем раствора трилона Б, мл;

N_2 – концентрация раствора хлорида магния, моль-экв/л;

V_2 – объем раствора хлорида магния, мл;

\mathcal{E} – молярная масса эквивалента серы;

m – масса навески твёрдого топлива, г;

V_K – объем колбы, мл;

V_a – объем аликвоты, мл.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Виды серы в углях.
2. Превращение сернистых соединений при сжигании и термической переработке углей.
3. Назовите методы содержания серы в твердых горючих ископаемых.

Лабораторная работа № 22

Метод определения аммиачного азота в солях аммония (формальдегидный)

Цель: приобрести навыки в контроле качества аммоний содержащих удобрений, определении массовой доли азота в солях аммония и карбамиде.

Азот является одним из важнейших элементов минерального питания растений, и его доступная форма во многом определяет эффективность удобрений. Среди азотных соединений, используемых в сельском хозяйстве, особое место занимают соли аммония,

такие как сульфат аммония $((\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4)$, хлорид аммония $(\text{NH}_4 \text{Cl})$, а также аммонийная селитра $(\text{NH}_4 \text{NO}_3)$ и карбамид $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$, которые в почве также преобразуются в аммонийную форму. Эти соединения относятся к так называемым аммонийным удобрениям, ценность которых определяется содержанием массовой доли аммонийного азота.

Аммонийный азот (ион аммония, NH_4^+) хорошо усваивается корневой системой растений и обладает меньшей склонностью к миграции в почве по сравнению с нитратной формой, что снижает его потери от вымывания. Однако для контроля качества удобрений, прогнозирования их действия и соблюдения технологических регламентов необходим точный и надежный метод количественного определения содержания аммонийного азота в исходном веществе и готовой продукции.

Формальдегидный метод, известный также как метод формольного титрования, основан на уникальной реакции взаимодействия солей аммония с формальдегидом. Данная реакция была детально изучена и положена в основу аналитической методики благодаря своей селективности и стехиометричности.

При добавлении формальдегида к раствору, содержащему ионы аммония, протекает химический процесс, результатом которого является образование гексаметилентетрамина (уротропина) и выделение эквивалентного количества сильной кислоты. Реакция может быть описана суммарным уравнением:



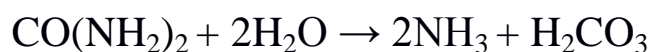
Ключевым моментом для аналитика является именно выделение ионов водорода (H^+). Количество образовавшейся кислоты строго эквивалентно количеству аммонийного азота, взятого в реакцию. Эта освобожденная кислота может быть точно оттитрована стандартным раствором щелочи в присутствии кислотно-основного индикатора.

Карбамид, или мочевины, занимает особое место в ряду азотных удобрений, являясь одним из наиболее концентрированных их представителей. Однако его химическая природа существенно отличается от солей аммония. Карбамид представляет собой амид угольной кислоты $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, и азот в его составе находится в

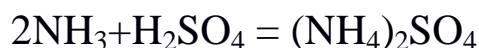
амидной форме, которая не вступает в прямую реакцию с формальдегидом. Это фундаментальное отличие требует коренного изменения подготовительного этапа анализа, прежде чем может быть применен хорошо зарекомендовавший себя формальдегидный метод.

Для перевода азота карбамида в определяемую форму необходимо провести его полное разложение – гидролиз. Наиболее эффективно данный процесс протекает в кислой среде при нагревании. В качестве гидролизующего агента традиционно используется серная кислота.

Реакция гидролиза карбамида протекает в две стадии. Первоначально происходит разложение мочевины до аммиака и углекислого газа:



Однако в кислой среде выделяющийся аммиак немедленно связывается с кислотой с образованием сульфата аммония:



Полученный после гидролиза раствор содержит избыток серной кислоты и образовавшийся сульфат аммония. Прямое добавление формальдегида в такую среду не приведет к успеху, так как реакция формальдегида с солями аммония протекает в нейтральной или слабокислой среде. Следовательно, следующим критически важным этапом является нейтрализация избытка серной кислоты.

Нейтрализацию проводят раствором щелочи до слабощелочной реакции, что контролируется с помощью индикатора. Однако здесь аналитика подстерегает существенная сложность: при подщелачивании раствора, содержащего ионы аммония, возникает риск частичной потери аммиака в виде летучего NH_3 , особенно при перегреве или слишком быстром добавлении щелочи. Это требует исключительной осторожности и проведения нейтрализации желательно при охлаждении.

После того как среда доведена до требуемых значений pH, методика определения аммонийного азота полностью совпадает с классическим формальдегидным методом.

Оборудование и реактивы: вода дистиллированная, карбамид, хлорид аммония, сульфат аммония, карбамид, натрия гидроксид, серная кислота, метиловый красный, метиленовый голубой, спирт этиловый, фенолфталеин, формалин 15–25%-ный раствор.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Определения аммиачного азота в слоях аммония

1) Приготовление стандартного раствора гидроксида натрия 0,1н. из навески. Рассчитать необходимое количество навески NaOH для приготовления 250 мл раствора. Стандартизацию раствора проводить 0,1н. раствором щавелевой кислоты приготовленной из фиксанала или перекристаллизованного вещества в присутствии фенолфталеина. Объём аликвоты щавелевой кислоты 25 мл титруют до слабо-розовой окраски. Провести два параллельных титрования, при отличии объёмов ушедших на титрование более 0,1 мл проводить дополнительное титрование.

2) Приготовление смешенного индикатора. Необходимо смешать 0,200 г метилового красного на 0,100 г метиленового голубого по массе и растворить в 100 мл этилового спирта.

3) Определение аммиачного азота в слоях аммония. Для репрезентативности пробы берут навеску 10 г удобрения (в случае если отбор пробоотбор идет для крупной партии) взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в воде, доводят объём водой до метки и тщательно перемешивают (для учебных целей допускается взятие двух навесок массой $\sim 0,5000 \pm 0,001$ г с последующем растворением в 25 мл воды).

25 см³ полученного раствора переносят пипеткой в коническую колбу вместимостью 250 см³ и в присутствии смешанного индикатора нейтрализуют 0,1н. раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина до слабо-розовой окраски. Затем в колбу приливают 25 см³ раствора формалина, предварительно нейтрализованного раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина и через 1 мин титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина до появления слабо-розовой окраски, устойчивой в течение 1 мин.

4) Обработка результатов.

Массовую долю аммиачного азота (X , %) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{V K C \cdot 14 \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где V – объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование, см^3 ;

K – коэффициент поправки для молярной концентрации раствора гидроокиси натрия;

C – заданная молярная концентрация раствора гидроокиси натрия, равная 0,1 или 0,25 моль/ дм^3 ;

14 – молярная масса эквивалента азота, г/моль;

m – масса навески, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,2 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Опыт 2. Определения аммиачного азота в карбамиде

Взвесить 1 г испытуемой пробы (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака) помещают в коническую колбу из термостойкого стекла вместимостью 250 см^3 и растворяют в 20 см^3 воды. Прибавляют пипеткой 5 см^3 концентрированной серной кислоты, закрывают колбу стеклянной воронкой или полый грушевидной стеклянной пробкой, осторожно нагревают на электроплитке до кипения и кипятят до полного прекращения выделения углекислого газа и до появления белых дымов серной кислоты. Затем содержимое колбы охлаждают, обмывают водой пробку, собирая промывные воды в колбу, добавляют 50 см^3 воды, 5 капель смешанного индикатора и нейтрализуют избыток кислоты раствором гидроокиси натрия концентрации 5 моль/ дм^3 , избегая его избытка. Далее нейтрализуют раствором гидроокиси натрия концентрации 1 моль/ дм^3 до перехода окраски раствора в серую. К нейтрализованному раствору прибавляют 20 см^3 раствора формалина, перемешивают и дают раствору постоять в течение 2 мин. Затем добавляют 5 капель раствора фенолфта-

леина и титруют выделившуюся кислоту раствором гидроокиси натрия концентрации 1 моль/дм³ до перехода окраски раствора в красную, не исчезающую в течение 1–1,5 мин.

Обработка результатов.

Массовую долю азота (X, %) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{V_1 K \cdot 14,0067 \cdot 10}{m_1 \cdot (100 - X_{H_2O})},$$

где V_1 – объем раствора гидроокиси натрия концентрации 1 моль/дм³, израсходованный на титрование, см³;

K – коэффициент поправки раствора гидроокиси натрия концентрации 1 моль/дм³;

m_1 – масса испытуемой пробы карбамида, г;

X_{H_2O} – массовая доля воды в карбамиде, %;

14,0067 – атомная масса азота, г/моль.

За результат определения принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 0,2% при доверительной вероятности 0,95. Результат определения округляют до первого десятичного знака.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Для чего берут большие навески исследуемого вещества для приготовления исследуемого раствора, если по итогу для определения используются небольшие объемы аликвоты?
2. В чём особенность формальдегидного метода?
3. Почему нельзя провести определение азота в карбамиде по аналогии с солями аммония?
4. При приготовлении раствора с известной концентрации из навески очищенного перекристаллизацией вещества нужно проводить стандартизацию раствора?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 23

Определение плотности нефтепродуктов

Цель: определение плотности образцов нефтепродуктов.

Одним из основных физических свойств нефти и нефтепродуктов является плотность. Плотность также является важнейшим показателем товарного качества нефти.

Плотность – это масса единицы объема тела. В системе СИ за единицу плотности принято считать кг/м^3 . По этому показателю нефти подразделяют на три группы:

- лёгкие ($(820\text{--}860) \text{ кг/м}^3$);
- средние ($(860\text{--}900) \text{ кг/м}^3$);
- тяжёлые ($(900\text{--}950) \text{ кг/м}^3$).

В нефтехимии при определении плотности нефти принято оперировать понятием относительная плотность. Относительная плотность – это соотношение массы нефти при температуре ее определения к массе воды при температуре в 4°C , в том же объеме. Плотность воды при 4°C – 1000 кг/м^3 . Американским Институтом Нефтяной Промышленности совместно с Национальным Институтом Стандартов и Технологии ANSI была введена новая величина измерения плотности нефти – градусы API.

В ходе выполнения работы плотность нефтепродуктов измеряется двумя методами: ареометрическим и пикнометрическим.

Ареометр – это прибор для определения плотности жидкостей. Представляет собой стеклянную трубку, нижняя часть которой по калибровке заполняется дробью и закупоривается восковой пробкой для достижения необходимой массы. Верхняя часть представляет собой тонкую трубку в которой находится шкала, которая проградуирована в значениях плотности жидкости. Плотность жидкости равняется отношению массы ареометра к объёму, на который он погружен в жидкость.

Пикнометр – стеклянный сосуд специальной формы и определенной вместимости, применяемый для измерения плотности веществ. Измерение плотности пикнометром основано на взвешивании находящегося в нем вещества, заполняющего пикнометр до метки на горловине, что соответствует номинальной вместимости пикнометра.

Оборудование и реактивы: ареометры, цилиндр мерный на 100 см³, пикнометр на 25 см³, термометр, образцы различных нефтей/нефтепродуктов, этиловый спирт.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Ареометрический метод определения плотности

Сущность метода (ГОСТ 3900-85) заключается в погружении ареометра в испытуемый продукт, снятии показания по шкале ареометра при температуре определения и пересчете результатов на плотность при температуре 20 °С.

Ареометрами можно определять плотность нефтепродуктов с кинематической вязкостью не выше 200 сСт при 50 °С. Нефтепродукты с вязкостью больше чем 200 сСт перед определением плотности разбавляют равным объемом тракторного или осветительного керосина.

Ареометры выпускаются двух типов: с впаянным термометром, что позволяет одновременно с измерением плотности определять и температуру нефтепродукта (тип АНТ) и без термометра (тип АН). В данной работе предусмотрено определение плотности моторных нефтепродуктов ареометром типа АН (ГОСТ 3900-85).

Выполнение работы

1. В чистый мерный цилиндр налить исследуемый нефтепродукт на три четверти.
2. Поместить в цилиндр с нефтепродуктом ареометр. Уровень жидкости должен попадать на шкалу ареометра. Если ареометр «тонет» – использовать более легкий, если «всплывает» – более тяжелый.
3. Перенести значение со шкалы ареометра в таблицу 1.
4. Провести два последовательных определения.
5. Измерить температуру исследуемого нефтепродукта с помощью ртутного или спиртового термометра и занести в таблицу 1.

Опыт 2. Пикнометрический метод определения плотности

Выполнение работы.

1. Определение постоянной пикнометра.

Пикнометр промывают последовательно хромовой смесью, дистиллированной водой, этиловым спиртом и сушат при комнатной температуре. Взвешивают с точностью до 0,0002 г и заносят в таблицу 1, как m_1 . Заполняют до метки пикнометрической жидкостью (в случае определения плотности нефтепродуктов, в качестве пикнометрической жидкости используется вода) и термостатируют при температуре 20 °С в течение 20 мин. Взвешивают с точностью до 0,0002 г полученное значение записывают в таблицу 1, как m_2 .

2. Определение плотности

Чистый, сухой пикнометр взвешивают с точностью до 0,0002 г и заносят в таблицу 1 как m_3 . С помощью пипетки заполняют пикнометр нефтепродуктом так, чтобы он не попал на стенки. Термостатируют при температуре 20 °С в течении 20 минут. Взвешивают пикнометр с нефтепродуктом, заносят результат в таблицу 1, как m_4 . Проводят 2 последовательных измерения.

3. Обработка результатов:

1. Постоянную пикнометра рассчитывают по формуле

$$K = m_2 - m_1,$$

где K – постоянная пикнометра;

m_1 – масса сухого пикнометра, г;

m_2 – масса пикнометра с жидкостью, г.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должны превышать 1 %.

Таблица 1

Экспериментальные данные

Образец		$t_{\text{нп}}, ^\circ\text{C}$		
Ареометрический метод ρ , кг/м ³		1	2	Среднее значение
Пикнометрический метод	m_1	m_2	m_3	m_4
1				
2				

2. Значение плотности нефтепродукта, рассчитывают по формуле

$$\rho = (m_4 - m_3)/K,$$

где ρ – плотность нефтепродукта, г/см³;

m_3 – масса сухого пикнометра, г;

m_4 – масса пикнометра с нефтепродуктом, г;

K – постоянная пикнометра.

3. Сравнить значения плотностей, измеренных разными методами. Рассчитать относительную и абсолютную погрешность.

4. Привести плотность (используя среднее значение) к плотности при температуре 20 °С пользуясь формулой

$$\rho_{20} = \rho_t + y \cdot (t - 20),$$

где ρ_t – плотность топлива, при температуре испытания, г/см³;

y – средняя температурная поправка плотности приведена в таблице 2;

t – температура, при которой проводится испытание, °С.

Таблица 2

Средние температурные поправки нефтепродуктов

Плотность	Температурная поправка на 1°С	Плотность	Температурная поправка на 1°С
0,6900–0,6999	0,000910	0,8500 – 0,8599	0,000699
0,7000–0,7099	0,000897	0,8600–0,8699	0,000686
0,7100–0,7199	0,000884	0,8700–0,8799	0,000673
0,7200–0,7299	0,000870	0,8800–0,8899	0,000660
0,7300–0,7399	0,000857	0,8900–0,8999	0,000647
0,7400–0,7499	0,000844	0,9000–0,9099	0,000633
0,7500–0,7599	0,000831	0,9100–0,9199	0,000620
0,7600–0,7699	0,000818	0,9200–0,9299	0,000607
0,7700–0,7799	0,000805	0,9300–0,9399	0,000594
0,7800–0,7899	0,000792	0,9400–0,9499	0,000581
0,7900–0,7999	0,000778	0,9500–0,9599	0,000567
0,8000–0,8099	0,000765	0,9600–0,9699	0,000554
0,8100–0,8199	0,000752	0,9700–0,9799	0,000541
0,8200–0,8299	0,000738	0,9800–0,9899	0,000528
0,8300–0,8399	0,000725	0,9900–1,0000	0,000515
0,8400–0,8499	0,000712		

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое относительная плотность. В каких единицах она измеряется?
2. Что учитывает температурная поправка при пересчете плотности с одной температуры на другую?
3. Как плотность зависит: а) от температуры; б) присутствия углеводородов разветвленного строения; в) присутствия ароматических углеводородов?
4. Можно ли для расчёта плотности смеси нефтепродуктов воспользоваться свойством аддитивности?

Лабораторная работа № 24

Определение содержания непредельных углеводородов в нефтепродуктах

Цель: научиться определять содержание непредельных углеводородов в нефтепродуктах.

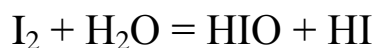
Непредельные соединения в сырой нефти и природных газах встречаются в сырой нефти редко и в незначительных количествах, главным образом, в высококипящих фракциях. Однако они образуются в процессах переработки нефти и являются важнейшим сырьем для нефтехимического и основного органического синтеза.

Непредельные соединения являются важным показателем моторного топлива, характеризующим его химическую стабильность. Они легко окисляются с образованием высокомолекулярных смолистых отложений в системах топливоснабжения и на деталях двигателей поршневой группы, способствуя образованию нагара, что может привести к нарушениям в работе двигателя и систем управления. Поэтому определение их содержания является необходимым элементом контроля качества моторного топлива.

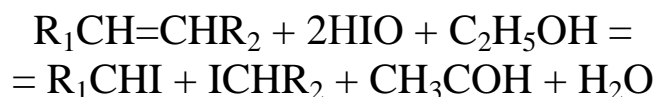
Определение непредельных соединений в моторном топливе и других светлых нефтепродуктах основано на реакции присоединения йода по двойным связям, последующем оттитровывании свободного йода раствором тиосульфата натрия и расчете йодного числа.

Йодное число – это показатель, численно равный количеству грамм йода, пошедшему на полное насыщение непредельных углеводородов, содержащихся в 100 граммах испытуемого топлива.

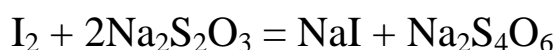
При определении йодного числа испытуемое топливо обрабатывают спиртовым раствором йода, который взаимодействует с водой по реакции:



Образовавшаяся йодноватистая кислота взаимодействует с ненасыщенными соединениями по уравнению:



Избыток йода титруют раствором тиосульфата натрия.



Определение необходимо выполнять очень быстро с соблюдением всех условий. Точность данного метода недостаточна, поскольку возможно протекание побочных реакций замещения на свету, что приводит к завышенным результатам. Кроме того, ввиду плохой растворимости некоторых топлив в спирте возможно получение заниженных результатов за счет неполноты реакции присоединения йода. Также анализ осложняется и летучестью йода, что требует проведения реакции с соблюдением мер предосторожности – в закрытой посуде и в темноте.

Массовую долю непредельных углеводородов определяют по йодному числу и средней молекулярной массе испытуемого нефтепродукта.

Оборудование и реактивы: коническая колба емкостью 500 мл, бюретка для титрования, капельница, этиловый спирт, ацетон, 0,1н. раствор тиосульфата натрия, дистиллированная вода, крахмал, иодид калия.

Экспериментальная часть

Определение йодного числа проводится в соответствии с требованиями ГОСТ 2070-82. Стандарт устанавливает два метода определения йодных чисел и массовой доли непредельных углеводородов в бензинах, топливах для реактивных двигателей, дизельных топливах и других светлых нефтепродуктах. Сущность методов заключается в обработке испытуемого нефтепродукта спиртовым раствором йода, оттитровывании свободного йода раствором тиосульфата натрия и определении йодного числа в граммах йода, присоединяющегося к 100 г нефтепродукта. Массовую долю непредельных углеводородов определяют по йодному числу и средней молекулярной массе испытуемого нефтепродукта.

Выполнение работы

При определении йодного числа проводят анализ рабочей пробы с испытуемым топливом и контрольной пробы без испытуемого топлива.

Для проведения анализа используют установку, состоящую из конической колбы ёмкостью 500 мл и бюретки для титрования, изображенных на рис.1.

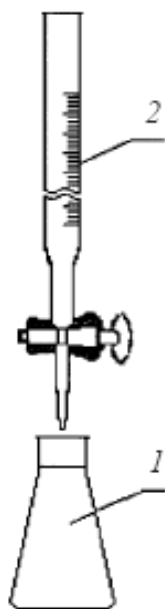


Рис. 1. Установка для определения непредельных соединений в нефтепродуктах: 1 – колба; 2 – бюретка

Для взятия массы нефтепродукта его наливают в капельницу (около 2 г) и взвешивают. В коническую колбу наливают 15 см³

этилового спирта и из капельницы отсчитывают 13–15 капель нефтепродукта. Капельницу снова взвешивают и по разности весов определяют массу нефтепродукта, топлива, растворенного в спирте. При анализе дизельных топлив вносят в колбу 15 см³ ацетона.

Из бюретки добавляют в колбу 15 мл спиртового раствора йода с концентрацией 20 г/л, плотно закрывают колбу пробкой, предварительно смоченной раствором йодистого калия.

Осторожно встряхивают колбу, прибавляют 150 мл дистиллированной воды из цилиндра, быстро закрывают колбу пробкой, содержимое колбы встряхивают в течение 5 мин и оставляют в темноте еще на 5 мин.

После этого обмывают стенки колбы и пробку дистиллированной водой, добавляют мерным цилиндром 15 мл раствора йодистого калия и оттитровывают избыток йода 0,1 нормальным раствором тиосульфата натрия до светло-желтого окрашивания, приливая осторожно раствор в колбу из бюретки.

Далее в колбу пипеткой добавляют 1 мл раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синевато-фиолетового окрашивания. Записывают общий объем раствора тиосульфата натрия V_1 , мл, затраченный на титрование навески нефтепродукта.

Аналогично, но без навески нефтепродукта проводят контрольный опыт, записывают объем тиосульфата в мл, пошедший на титрование йода в контрольном опыте.

При выполнении анализа рекомендуется сначала провести контрольный опыт, а затем приступить к анализу испытуемого топлива.

Йодное число вычисляют по формуле

$$\text{ИЧ} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T}{G} \cdot 100,$$

где V_1 – количество раствора тиосульфита, израсходованное на титрование йода в холостом опыте, мл;

V – количество раствора тиосульфата, израсходованное на титрование йода в пробе исследуемого вещества, мл;

T – титр 0,1н. раствора тиосульфата натрия, выраженный в граммах йода, г I₂/мл;

G – масса навески, взятой для анализа, г.

За результат определения йодного числа топлива принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений, округленное до первого десятичного знака.

Результат определения может считаться достоверным, если расхождение между двумя результатами, полученными в одинаковых условиях, не превышает 10 % от величины меньшего результата.

Массовую долю непредельных углеводородов (X_1) в нефтепродукте вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{\text{ИЧ} \cdot M}{254},$$

где ИЧ – йодное число нефтепродукта, г йода на 100 г нефтепродукта;

M – средняя молекулярная масса непредельных углеводородов анализируемого нефтепродукта (приложение 4);

254 – молекулярная масса йода.

Расхождение результатов двух последовательных определений массовой доли непредельных углеводородов не должно превышать 0,3 %.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чём заключается сущность метода определения содержания ненасыщенных углеводородов в топливах?
2. Какие эксплуатационные свойства моторных топлив находятся в зависимости от содержания в топливе непредельных углеводородов?
3. Какие показатели используют для характеристики химической стабильности топлив?
4. Какими способами достигается повышение химической стабильности топлив?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 25

Определение влаги и сухого остатка в органическом удобрении

Цель: научиться определять влагу и сухой остаток в органическом удобрении.

Метод основан на определении потери массы пробы органического удобрения при высушивании до постоянной массы.

Оборудование: шкаф сушильный электрический, обеспечивающий температуру нагрева 105–110 °С с погрешностью не более 2 °С, весы лабораторные, чаши выпаривательные фарфоровые № 1 – 4 для определения массовой доли влаги и № 5 – 6 для определения сухого остатка, бюксы с крышками для определения массовой доли влаги, высотой 40 мм и диаметром 50 мм; баня водяная, мешалка лабораторная, палочки стеклянные, стаканчики для взвешивания.

Экспериментальная часть

1. Подготовка к анализу

Выпаривательные чаши или бюксы предварительно высушивают в сушильном шкафу при температуре 105–110 °С до постоянной массы и взвешивают с погрешностью не более 0,1 г.

2. Отбор проб

Из пробы, подготовленной для анализа, отбирают после ее тщательного перемешивания не менее чем из пяти точек навески массой 15–20 г – для определения массовой доли влаги; 150–200 г – для определения массовой доли сухого остатка. Взвешивания производят с погрешностью не более 0,1 г.

3. Выполнение работы.

Опыт 1. Определение массовой доли влаги

Навеску удобрения помещают в фарфоровую чашу или бюкс и ставят в сушильный шкаф, предварительно нагретый до температуры 105–110 °С и высушивают в течение 5 ч. Затем чашу или бюкс с навеской вынимают из сушильного шкафа, помещают в эксикатор, охлаждают в течение 30 мин. и взвешивают. Каждое последующее

взвешивание проводят после высушивания в течение 30 мин и охлаждения в эксикаторе в течение 30 мин.

Анализ считается законченным, если разность результатов двух последних взвешиваний не превышает 0,1 г.

Опыт 2. Определение массовой доли сухого остатка

Навеску органического удобрения помещают в фарфоровую чашу. Чашу с навеской помещают на водяную баню и выпаривают досуха при периодическом помешивании стеклянной палочкой. Затем чашу переносят в предварительно нагретый сушильный шкаф и высушивают при температуре 105–110 °С до постоянной массы. Первое взвешивание проводят через 1 ч, повторное через 30 мин. Каждый раз перед взвешиванием чашу с навеской охлаждают в эксикаторе в течение 30 мин.

Анализ считается законченным, если разность результатов двух последних взвешиваний не превышает 0,1 г.

4. Обработка результатов.

Массовую долю влаги (ω) в процентах вычисляют по формуле

$$\omega = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100,$$

где m_1 – масса чаши или бюкса с навеской до высушивания, г;

m_2 – масса чаши или бюкса с навеской после высушивания, г;

m – масса навески, г;

или по формуле

$$\omega = 100 - \omega_1,$$

где ω_1 – массовая доля сухого остатка, %.

Массовую долю сухого остатка (ω_1) в процентах вычисляют по формуле

$$\omega_1 = \frac{m_3 - m_4}{m} \cdot 100,$$

где m_3 – масса чаши со стеклянной палочкой и сухим остатком, г;

m_4 – масса чаши со стеклянной палочкой, г;

m – масса навески, г.

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений массовой доли влаги при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений массовой доли сухого остатка при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать 0,3 %.

Таблица 1

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений массовой доли влаги ($P = 0,95$)

Массовая доля влаги, %	Допускаемые расхождения, %
до 30	0,3
от 30 до 70	1,0
от 70 до 92	1,2
более 92	0,3

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение влаги.
2. Дайте определение сухого остатка.
3. Опишите сущность метода определения влаги и сухого остатка в органическом удобрении.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 26

Методы контроля и анализа металлов и сплавов

Цель: изучить метод бесстружкового качественного анализа, научиться определять тип металла или марку сплава.

Метод бесстружкового анализа служит для качественного и полуколичественного определения химических элементов в различных сплавах. Бесстружковый метод нашел применение в заводских лабораториях, прежде всего для маркировки (определения марки) отдельных металлов; и разнообразных сплавов. Для проведения анализа обычным методом объект подвергали сверлению. Получен-

ную стружку растворяли в кислотах или в щелочах и этот раствор исследовали. При такой обработке деталь становилась непригодной для дальнейшего применения. Бесстружковый капельный метод позволяет обходиться без взятия стружки и выполнять многие реакции капельным методом. Техника бесстружкового качественного анализа заключается в следующем. На очищенную наждачной бумагой поверхность исследуемого образца помещают необходимое число капель растворителя (соляная или азотная кислота, царская водка, щелочь, бромная вода). Через определенное время полученный раствор либо снимают с поверхности полоской фильтровальной бумаги либо переносят его с помощью капиллярной пипетки в микропробирку. Искомый элемент определяется каким-либо специфическим реактивом.

В данной лабораторной работе описаны упрощенные методы определения марки сплава по содержанию основного металла. Эти сплавы можно разделить на пять типов:

- 1) сплавы на алюминиевой основе;
- 2) сплавы на магниевой основе;
- 3) сплавы на медной основе;
- 4) сплавы на свинцовой и оловянной основе;
- 5) сплавы на железной основе.

Для определения типа металла или марки сплава с целью их сортировки производят аналитические реакции, характерные для основного компонента.

Оборудование и реактивы: капиллярная пипетка, микропробирки, 25 % раствор гидроксида натрия, 15 % раствор щелочи, концентрированная серная кислота, 3 % раствор сульфата железа (III), гидроксид аммония, раствор тетрароданомеркурат(II) калия, раствор роданида аммония, аммиачный раствор серебра, аммиачный раствор диметилглиоксима (реактив Чугаева).

Экспериментальная часть

Опыт 1. Алюминиевые сплавы

На очищенную наждачной бумагой поверхность образца помещают 1-2 капли 25 % раствора NaOH. Если через 2-3 минуты замечается вскипание жидкости с обильным выделением пузырьков

газа, то образец относится к алюминиевым сплавам. При этом происходит реакция:



Опыт 2. Отличие силуминов от дюралюминия

На очищенную наждачной бумагой поверхность алюминиевого сплава поместить 1-2 капли 15% раствора щелочи. По истечении пяти минут снять жидкость фильтровальной бумагой и на оставшееся на поверхности металла темное пятно нанести 1-2 капли концентрированной HNO_3 (плотность $1,4 \text{ г/см}^3$). Через пять минут вновь снять каплю фильтровальной бумагой. В случае силуминов остается серое пятно элементарного кремния. Дюралюминий как сплав, не содержащий кремния, этой реакции не дает.

Опыт 3. Магниево-цинковые сплавы

На очищенную наждачной бумагой поверхность образца нанести две капли 3 % раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. В случае магниевых сплавов через 2-3 минуты появляется желто-бурый осадок основной соли железа. Другие сплавы не реагируют с этим реактивом.



Опыт 4. Медные сплавы

На очищенную наждачной бумагой поверхность образца помещают одну каплю концентрированной азотной кислоты (плотность $1,4 \text{ г/см}^3$). Через одну минуту на ту же каплю наносят 2-3 капли гидроксида аммония NH_4OH . Появление синего окрашивания вследствие образования комплексного соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ указывает на медный сплав

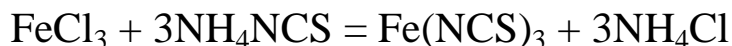
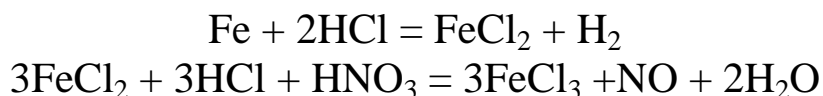


Опыт 5. Отличие латуней от бронз

Латуни и бронзы представляют собой сплавы на медной основе, отличающиеся содержанием второго главного компонента: в латунях содержится цинк, а в бронзах – олово. На очищенную наждачной бумагой поверхность образца нанести одну каплю концентрированной HNO_3 (плотность $1,4 \text{ г/см}^3$). Через 1-2 минуты жидкость перенести капиллярной пипеткой в микропробирку и разбавить пятью каплями воды. Добавить 2-3 капли раствора $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$. В случае латуни появляется осадок черно-фиолетового цвета. Бронза дает осадок зеленого цвета.

Опыт 6. Железо, чугун, сталь

На очищенную наждачной бумагой поверхность образца нанести 1-2 капли раствора роданида аммония NH_4NCS в соляной кислоте, содержащей немного HNO_3 . Появляется устойчивое темно-красное окрашивание вследствие образования $\text{Fe}(\text{NCS})_3$



Более детальное определение марки металла или сплава производится с помощью различных специальных реактивов и реакций.

Опыт 7. Определение марганца

На очищенную поверхность образца стали нанести одну каплю HNO_3 (плотность $1,2 \text{ г/см}^3$). Через 5-6 минут снять каплю фильтровальной бумагой и на образовавшееся пятно нанести каплю аммиачного раствора серебра. Образование черного пятна от выделившегося металлического серебра и двуокиси марганца укажет на присутствие марганца.

Опыт 8. Определение никеля

На очищенную поверхность стали нанести каплю азотной кислоты (плотность $1,2 \text{ г/см}^3$), через одну минуту снять каплю фильтровальной бумагой и нанести на влажное пятно каплю реактива Чугаева (аммиачный раствор диметилглиоксима). В присутствии никеля пятно окрашивается в розово-красный цвет.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Расскажите о характерных свойствах металлов.
2. Назовите основные медные сплавы, их состав и свойства.
3. Дайте определение качественного анализа.
4. В чём различие качественного и количественного анализа?

Учебно-методические материалы

Основная литература

1. Апарнев, А.И. Аналитическая химия: учебное пособие для СПО / А. И. Апарнев – 2-е изд., испр. и доп. – Москва : Юрайт, 2025. – 77 с. Режим доступа: <https://urait.ru/book/analiticheskaya-himiya-555817>. – Загл. с экрана.
2. Александрова, Э. А. Аналитическая химия в 2 книгах. Книга 1. Химические методы анализа / Э. А. Александрова. – 3-е изд., испр. и доп. – Москва : Юрайт, 2018. – 551 с. – Режим доступа: <https://biblio-online.ru/book/analiticheskaya-himiya-v-2-knigah-kniga-1-himicheskie-metody-analiza-426267>. – Загл. с экрана.
3. Александрова, Э. А. Аналитическая химия в 2 книгах. Книга 2. Физико-химические методы анализа / Э. А. Александрова. – 3-е изд., испр. и доп. – Москва : Юрайт, 2018. – 355 с. – Режим доступа: <https://biblio-online.ru/book/analiticheskaya-himiya-v-2-knigah-kniga-2-fiziko-himicheskie-metody-analiza-426268>. – Загл. с экрана.
4. Алексеев, Л. С. Контроль качества воды / Л. С. Алексеев – Москва: НИЦ ИНФРА-М, 2018. – 159 с. – Режим доступа: <http://znanium.com/go.php?id=953964>. – Загл. с экрана.

Дополнительная литература

1. Борисов, А. Н. Аналитическая химия. Расчеты в количественном анализе / А. Н. Борисов. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва: Юрайт, 2018. – 119 с. – Режим доступа: <https://bibliotonline.ru/book/analiticheskaya-himiya-raschety-v-kolichestvennom-analize-426639>. – Загл. с экрана. (28.11.2018)
2. Гайдукова, Б. М. Техника и технология лабораторных работ / Б. М. Борисов – Санкт-Петербург: Лань, 2016. – 128с. – Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/74672>. – Загл. с экрана. (06.04.2026)

Интернет-ресурсы

1. Единая коллекция Цифровых образовательных ресурсов. – Режим доступа: <http://school-collection.edu.ru/>, свободный. – Загл. с экрана.
2. Единое окно доступа к информационным ресурсам. – Режим доступа: <http://window.edu.ru/>, свободный. – Загл. с экрана.
3. Федеральный центр информационно-образовательных ресурсов. – Режим доступа: <http://fcior.edu.ru/>, свободный. – Загл. с экрана.
4. Химическая информационная сеть «Наука. Образование. Технологии» химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/>, свободный. – Загл. с экрана.
5. XuMuK.ru – сайт о химии. – Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/>, свободный. – Загл. с экрана.
6. ГОСТ 2184-2013 Кислота серная техническая. – Режим доступа: <http://www.omegametall.ru/Data2/1/4293775/4293775076.pdf?ysclid=mh20i8psy2235729485>, свободный. – Загл. с экрана.
7. ГОСТ Р 53789-2010. Кислота азотная неконцентрированная. – Режим доступа: <https://internet-law.ru/gosts/gost/49846/?ysclid=mh20k9jm8y362899234>, свободный. – Загл. с экрана.
8. ГОСТ 3773-72 Реактивы. Аммоний хлористый. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294824/4294824405.pdf?ysclid=mh20nu3say226453178>, свободный. – Загл. с экрана.
9. ГОСТ Р 55661-2013 Топливо твердое минеральное. – Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293775/4293775966.pdf?ysclid=mh20pwsf47180230014>, свободный. – Загл. с экрана.

10. ГОСТ 5100-85 Сода кальцинированная техническая. – Режим доступа:

<https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294823/4294823630.pdf?ysclid=mh20uado7l243536061>, свободный. – Загл. с экрана.

Приложение

Приложение 1

Критические значения контрольного критерия $Q(P, n)$

n	$Q_{\text{крит}}$		
	$P = 99 \%$	$P = 95\%$	$P = 99 \%$
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58
9	0,38	0,46	0,55

Нормы ряда физико-химических показателей
продукционной серной кислоты и олеума

Наименование показателей	Серная кислота				Олеум		
	улучшенная		техническая		улучшенный		технический
	высший сорт	I сорт	I сорт	II сорт	высший сорт	I сорт	
Массовая доля моногидрата (H ₂ SO ₄)	92,5-94,0	92,5-94,0	не менее 92,5		не нормируется		
Массовая доля свободного SO ₃ , не менее, %					24	24	19
Массовая доля железа (Fe), не более, %	0,007	0,015	0,02	0.1	0,007	0,01	не норм.
Массовая доля остатка после прокаливания, не более, %	0,02	0,03	0,05	не норм.	0,02	0,03	не норм.
Массовая доля хлористых соединений (Cl), не более, %	0,0001	0,0005	не нормируется				
Массовая доля моногидрата (H ₂ SO ₄), %	92,5–94,0	92,5-94,0	не менее 92,5		не нормируется		
Массовая доля оксидов азота (N ₂ O ₃), не менее, %	0.00005	0,0001	не норм.		0,0002	0,0005	не норм.
Массовая доля мышьяка (As), не более, %	0.00008	0,0001	не норм.		0,00008	0,0001	не норм.
Массовая доля свинца (Pb), не более, %	0.001	0,01	не норм.		0,0001	не норм.	

Приложение 3

Плотность, г/см ³	Массовая доля HNO ₃ , %	Плотность, г/см ³	Массовая доля HNO ₃ , %	Плотность, г/см ³	Массовая доля HNO ₃ , %
1,010	2,44	1,080	14,41	1,244	39,7
1,015	3,36	1,085	15,20	1,246	40,0
1,020	4,24	1,090	15,99	1,248	40,3
1,025	5,14	1,095	16,80	1,250	40,6
1,030	6,02	1,100	17,60	1,252	40,9
1,035	6,91	1,105	18,44	1,254	41,2
1,040	7,75	1,110	19,28	1,256	41,5
1,045	8,64	1,115	20,06	1,258	41,8
1,050	9,50	1,120	20,84	1,260	42,1
1,055	10,34	1,125	21,72	1,262	42,4
1,060	11,17	1,130	22,49	1,264	42,7
1,065	11,99	1,135	23,26	1,266	43,0
1,070	12,81	1,140	24,03	1,268	43,4
1,075	13,61	1,145	24,80	1,270	43,7
1,080	14,41	1,150	25,56	1,272	44,0
1,085	15,20	1,155	26,32	1,274	44,3
1,090	15,99	1,160	26,94	1,276	44,6
1,095	16,80	1,165	27,72	1,278	44,9
1,100	17,60	1,170	28,36	1,280	45,2
1,105	18,44	1,175	29,23	1,282	45,5
1,110	19,28	1,180	30,03	1,284	45,8
1,115	20,06	1,185	30,82	1,286	46,2
1,120	20,84	1,190	31,60	1,288	46,5
1,125	21,72	1,195	32,34	1,290	46,8
1,130	22,49	1,200	33,07	1,293	47,1
1,135	23,26	1,205	33,80	1,294	47,4
1,140	24,03	1,210	34,53	1,296	47,7
1,145	24,80	1,215	35,27	1,298	48,0
1,150	25,56	1,220	36,01	1,300	48,4
1,155	26,32	1,225	36,76	1,302	48,7

Средняя молекулярная масса топлива

Температура выкипания 50 %-ного отгона фракций, °С	Молекулярная масса непре- дельных угле- водородов	Температура выкипания 50 %-ного отгона фракций, °С	Молекулярная масса непре- дельных угле- водородов
50	77	175	144
75	87	200	161
100	99	225	180
125	113	250	200
150	128	260	208