

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Курганский государственный университет»

Кафедра физической и прикладной химии

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Методические указания
для выполнения лабораторных работ
для студентов специальности 020201.65

Курган 2014

Кафедра: «Физическая и прикладная химия»
Дисциплина: «Методы разделения и концентрирования»
(специальность 020201.65).

Составил: канд. хим. наук, доцент Д.Н. Камаев.

Утверждены на заседании кафедры «02» апреля 2014 г.

Рекомендованы методическим советом университета «29» мая 2014 г.

Лабораторная работа № 1
Определение оптимальных условий удаления кристаллизационной воды
при подготовке пробы

Реактивы: Кристаллы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Бюксы, эксикатор.

Сущность работы. При прокаливании кристаллов медного купороса происходит удаление (выпаривание) кристаллизационной воды, содержание которой можно определить по разнице первоначальной и конечной масс.

Выполнение работы

- 1 Отмерить три навески (примерно 0,5 г) медного купороса на аналитических весах с точностью до четвертого знака.
- 2 Прокаливать отобранные навески при температурах 70, 100, 150° С.
- 3 Через каждые полчаса производить взвешивание образцов и определять количество удаленной воды. Замеры производить в течение 4 часов. Построить зависимость «время – количество удаленной воды» для каждого температурного режима.
- 4 Произвести теоретический расчет. По окончании каждого температурного цикла сравнить полученные экспериментальные данные с расчетными и определить абсолютную и относительную ошибки. Определить наиболее оптимальный температурный режим.

Лабораторная работа № 2

Получение вторичной пробы и определение содержания сульфата меди

Реактивы: тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 0.05н-ый раствор, KI – 5%-ый раствор, крахмал 0,5%-ый раствор, серная кислота H_2SO_4 – 1М раствор.

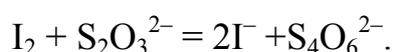
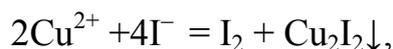
Сущность работы. Первичные пробы велики и далеко неоднородны, поэтому их подвергают измельчению и сокращению для того, чтобы из такой подготовленной массы отобрать вторичную пробу (0,5-2 г) на анализ. Обработка первичных проб на анализ состоит из следующих операций: измельчение, перемешивание и сокращение.

Выполнение работы

Проба: смесь сульфата меди CuSO_4 с песком.

- 1 Насыпать всю пробу на ровную поверхность в виде кольца треугольного сечения.
- 2 Собрать пробу в виде конуса в центре кольца, так чтобы крупные частицы были равномерно распределены по поверхности конуса. Собрать весь материал в конус.
- 3 «Развернуть» конус в виде диска. Повторить операции 1–3 до трех раз.
- 4 Разделить диск на четыре равных сектора и «вырезать» два противоположных сектора отбрасывая их (см. рисунок 1).
- 5 Из оставшегося материала снова образовать конус и повторить операцию 4.
- 6 Сокращенную пробу высыпать на ровную поверхность и разделить на 15-20 квадратов. Из каждого квадрата отобрать пробу массой 2-2,5 г.
- 7 Тщательно перемешать отобранные пробы.

В основе определения содержания ионов меди лежат следующие реакции:



Выделившийся йод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия.

- 1 Отобранную пробу растворить в колбе на 50 мл.

2 Перенести первую аликвоту в колбу для титрования, прибавить 10 мл раствора серной кислоты и 10 мл раствора йодида калия. Тщательно перемешать и оставить на 5 минут для полного протекания реакции.

3 Полученную смесь титруют раствором тиосульфата натрия до желтой окраски, после чего добавляют 1 мл раствора крахмала (индикатор) и титруют раствор до полного обесцвечивания.

4 Найти средний объем тиосульфата и рассчитать массу меди в исследуемом растворе по формуле:

$$m(\text{Cu}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} M(\text{Cu}) \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}}},$$

где $M(\text{Cu})$ – молярная масса меди.

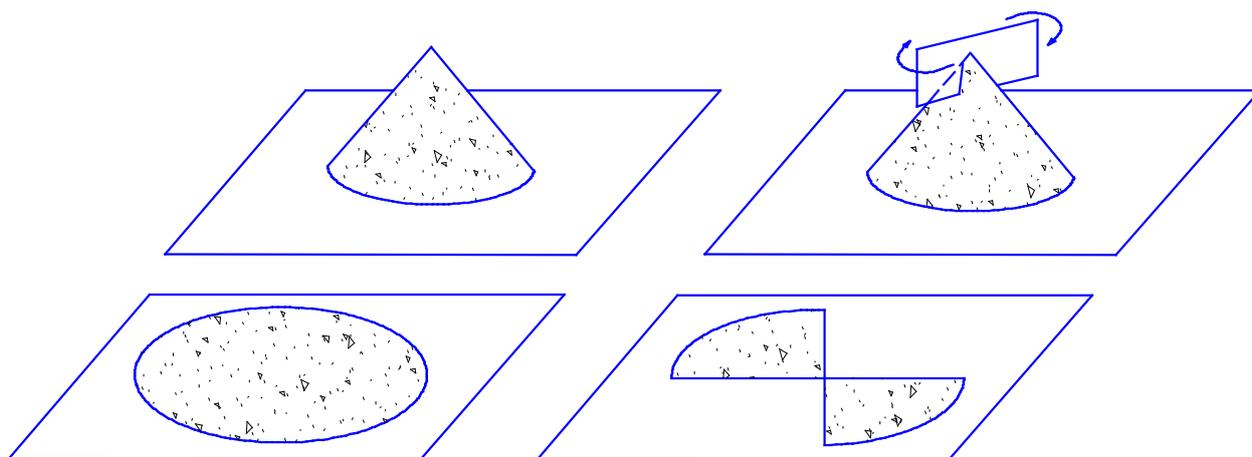


Рисунок 1 – Отбор и сокращение пробы

Лабораторная работа № 3

Определение растворимости карбоната кальция при различных рН среды

Реактивы: 0,5 М раствор хлорида кальция, 0,5 М раствор карбоната натрия, 0,05 М раствор трилона В, аммиачный буфер, 0,1 М раствор гидроксида калия. Мерная колба вместимостью 50 мл, пипетка на 20 мл, центрифужные пробирки.

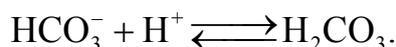
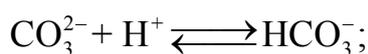
Сущность работы. Определение растворимости основано на осаждении карбоната кальция при различных рН среды. Часть ионов кальция в зависимости от концентрации ионов водорода остается в растворе. Количественное содержание ионов кальция в растворе после осаждения, определяют комплексонометрическим титрованием. По концентрации ионов Ca^{2+} , оставшейся после осаждения можно судить о растворимости карбоната кальция.

Выполнение работы

1 Рассчитать растворимость CaCO_3 по формуле (коэффициенты активности принять равными 1):

$$s(\text{CaCO}_3) = \sqrt{\frac{\text{ПР}}{\alpha}}$$

Величину α рассчитать с учетом конкурирующих реакций:



Константы диссоциации угольной кислоты соответственно равны $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5,0 \cdot 10^{-11}$, $\text{ПР}(\text{CaCO}_3) = 2,88 \cdot 10^{-9}$. Построить теоретическую зависимость растворимости соли от рН среды.

2 К 50 мл раствора хлорида кальция прилить 50 мл раствора карбоната натрия. Определить рН. Отцентрифугировать полученный осадок.

3 Отделить жидкость от осадка и определить концентрацию ионов кальция в надосадочной жидкости методом комплексонометрии.

4 Надосадочную жидкость перенести в мерную колбу на 100 мл и разбавить водой до метки. Отобрать пипеткой 20 мл для титрования. Добавить 5 мл аммиачного буферного раствора и индикатора эриохрома черного Т до образования винно-красной окраски, после чего медленно титровать раствором трилона до изменения окраски из винно-красной в синюю. Определить концентрацию ионов кальция по формуле:

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot V_{\text{трилона}}}{1000} \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}}},$$

где $c(\text{ЭДТА})$ – концентрация трилона,

$V_{\text{трилона}}$ – объем трилона пошедший на титрование,

$V_{\text{колбы}}$ – объем колбы,

$V_{\text{пипетки}}$ – объем пипетки.

5 Повторить операции 3 и 4, постепенно увеличивая значение рН от первоначального на одну единицу (добавлением раствора КОН). Увеличивать значение рН, пока растворимость карбоната кальция не установится на одном уровне.

6 Построить практическую зависимость растворимости карбоната кальция от рН среды. Сравнить расчетные данные с экспериментально полученными. Сделать вывод о влиянии величины рН на растворимость карбоната кальция.

Лабораторная работа № 4
Разделение железа и магния методом осаждения
и определение содержания магния в растворе

Реактивы, посуда: 0,5 М раствор хлорида железа, 0,5 М сульфата магния, 0,05 М раствор трилона В, 10%-ый раствор аммиака, аммиачный буфер. Колба мерная вместимостью 100 мл, пипетка на 20 мл, стакан на 300-400 мл. 250 мл растворов хлорида железа и сульфата магния предварительно смешиваются.

Сущность работы. Отделение железа от магния основано на установлении определенного значения рН раствора, при котором железо количественно осаждается в виде гидроксида



а магний остается в растворе.

Выполнение работы

- 1 Рассчитать теоретически возможность разделения ионов железа и магния осаждением железа в виде гидроксида. Произведения растворимости гидроксида железа и магния соответственно принять равными $3,72 \cdot 10^{-40}$ и $1,12 \cdot 10^{-11}$.
- 2 50 мл исследуемого раствора отбирают в стакан. Замеряют рН (рН≈3).
- 3 Раствор осторожно нагревают, не давая жидкости закипеть. К горячему раствору прибавляют при перемешивании 10%-ый раствор аммиака, приливая его до слабого запаха. В конце осаждения рН≈5. Содержимое перемешивают и оставляют стакан на 3-5 мин на горячей водяной бане для коагуляции осадка Fe(OH)₃. Раствор фильтруют через фильтр с красной лентой. (Фильтр на воронке предварительно прогревают, смачивая горячей водой; раствор сливают по палочке на фильтр, не взмучивая осадка.)
- 4 Фильтрат (анализируемый раствор) разбавляют в мерной колбе вместимостью 100 мл до метки, перемешивают и отбирают пипеткой для титрования. К пробе

добавить 5 мл аммиачного буферного раствора и индикатора эриохрома черного Т, до образования винно-красной окраски.

5 Медленно титровать 0,01 М раствором трилона В до изменения окраски из винно-красной в синюю. Рассчитать массу магния по формуле:

$$m(\text{Mg}) = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot V_{\text{трилона}}}{1000} \cdot A(\text{Mg}) \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}}},$$

где $A(\text{Mg})$ – атомная масса магния,

$c(\text{ЭДТА})$ – концентрация трилона,

$V_{\text{трилона}}$ – объем трилона пошедший на титрование,

$V_{\text{колбы}}$ – объем колбы,

$V_{\text{пипетки}}$ – объем пипетки.

6 Рассчитать содержание магния в исходном растворе.

Лабораторная работа № 5

Разделение кальция и магния и определение кальция методом осаждения

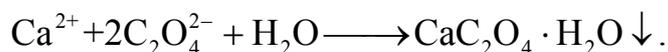
Реактивы, посуда: оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ —4,5 и 0,1%-ый растворы. Концентрированная соляная кислота. 2,5%-ый водный раствор аммиака. Метилоранжевый — 0,1%-ый раствор. Нитрат серебра AgNO_3 — 1%-ый раствор. Концентрированная серная кислота.

Колба мерная вместимостью 100 мл, пипетка на 20 мл, стакан на 300-400 мл, стакан вместимостью 100 мл. Стеклянная палочка с резиновым наконечником. Воронка. Асбестовая сетка. Фильтр — белая лента.

Сущность работы. Отделение кальция от магния проводят действием избытка раствора оксалата аммония, который полностью осаждает ионы кальция, но не осаждает ионы магния, образуя комплексное соединение:



В основе определения кальция лежит реакция осаждения:



Поскольку осадок оксалата кальция обычно загрязнен оксалатом магния, необходимо переосаждение.

Выполнение работы

1 Анализируемый раствор, содержащий не более 0,2 г кальция, в мерной колбе на 100 мл разбавляют до метки водой и перемешивают.

2 Аликвоту раствора (20 мл) пипеткой переносят в стакан вместимостью 300 мл, разбавляют водой до 100-200 мл, прибавляют одну каплю метилоранжа, 5 мл концентрированной HCl и 50 мл 4,5%-го раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Нагревают почти до кипения и медленно по каплям, при помешивании добавляют 2,5%-го раствора аммиака до перехода розовой окраски в желтую.

3 Стакан с осадком помещают в сосуд для бани, наполненный холодной водой (воду в сосуде меняют несколько раз).

4 После часового стояния декантируют прозрачную жидкость через фильтр с белой лентой.

5 Промывают осадок 2-3 раза методом декантации 0,1%-ым раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, переносят осадок на фильтр и промывают на фильтре 2-3 раза тем же раствором до отрицательной реакции на хлорид-ионы.

6 Полученный осадок переосаждают. Для переосаждения осадок растворяют в 50 мл разбавленной (1:100) соляной кислоты. Раствор разбавляют до 200 мл и добавляют к нему 1 г оксалата аммония, растворенного в небольшом объеме горячей воды. Смесь нагревают почти до кипения и снова осаждают кальций, нейтрализуя кислый раствор аммиаком, как при первом осаждении. Осадок тщательно промывают 0,1%-ым раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и высушивают, затем вместе с фильтром помещают в тигель и после озоления фильтра прокаливают до полного удаления углерода.

7 К осадку, состоящему из CaCO_3 и CaO , после охлаждения тигля добавляют 2-3 капли воды и 5-7 капель концентрированной серной кислоты. Воду и кислоту приливают к осадку медленно по стенке тигля, удерживая его в наклонном положении, выжидая некоторое время после прибавления каждой капли, пока тигель остынет.

8 Нагреть фарфоровый тигель (под тягой!) до полного прекращения выделения паров серной кислоты. После чего тигель прокалить до постоянной массы.

9 Массу CaO (г) рассчитать по формуле:

$$m(\text{CaO}) = m(\text{CaSO}_4) \cdot F \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}}},$$

где $F = \frac{M(\text{CaO})}{M(\text{CaSO}_4)}$.

Лабораторная работа № 6
Определение меди экстракционным роданидпиридиновым методом при наличии ионов никеля, кобальта цинка.

Реактивы, посуда: лимонная кислота 50%-ый раствор, едкий натр, разбавленный раствор, роданид аммония 10%-ый раствор, пиридин 10%-ый раствор хлороформ, фенолфталеин, 1н-ая серная кислота, делительные воронки на 100 мл, фотоэлектроколориметр.

Сущность работы. Ионы двухвалентной меди с пиридином и ионами родана образуют комплекс $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{SCN})_2$, окрашенный в зеленый цвет. Он плохо растворим в воде, но хорошо в органических растворителях, лучше всего – в хлороформе. Оптическую плотность раствора лучше всего измерять при 430 нм. Чувствительность метода 0,01 мг в 10 мл экстракта. Оптимальные количества фотометрического определения 0,01-0,1 мг меди на 10 мл экстракта.

Определению меди мешают железо, большие количества никеля, кобальта, а также цинк в количестве больше 80 мг во взятой пробе. Чтобы удержать в растворе ионы, осаждаемые пиридином в виде гидроокисей, в раствор вводят лимонную кислоту.

Выполнение работы

1 В делительные воронки последовательно помещают 0,1 0,15; 0,20; 0,25; 0,40; 0,50; 0,75; 0,90; 1; 1,2; 1,5 мл стандартного раствора содержащего 0,1 мг меди в 1 мл, затем прибавляют по 10 мл 50%-ого раствора лимонной кислоты. Раствор нейтрализуют щелочью по фенолфталеину и подкисляют 1н-ым раствором серной кислоты до обесцвечивания раствора.

2 К бесцветному раствору прибавляют 1 мл пиридина, 6 мл 10%-ого раствора роданида аммония и 10 мл хлороформа.

3 Встряхнуть и разделить жидкости.

4 Отделить окрашенный желто-зеленый слой растворителя и измерить его оптическую плотность.

5 Используя полученные растворы, построить калибровочный график.

6 20 мл исследуемого раствора, содержащего 0,01-0,1 мг меди, помещают в делительную воронку и производят определение, аналогичное построению калибровочного графика. По величине оптической плотности при помощи калибровочного графика находят содержание меди.

Лабораторная работа № 7
Разделение ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} в их смеси
методом ионообменной хроматографии и определение железа

Реактивы, посуда: хроматографическая колонка с катионообменником (10 г) в Н-форме. Пипетки на 25 мл. Мерные колбы вместимостью 50 и 250 мл. Мерные цилиндры на 10, 25 и 100 мл. Стаканы на 100 и 200 мл. Фотоэлектрокалориметр. 2 М раствор соляной кислоты. Концентрированный, 5- и 10%-ый растворы аммиака. 10%-ый раствор сульфосалициловой кислоты. Раствор медного купороса ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), содержащий 2 мг ионов Cu^{2+} /мл. Раствор хлорида железа ($FeCl_3 \cdot 6 H_2O$), содержащий 0,1 мг ионов Fe^{3+} /мл. Анализируемый раствор солей железа (0,01 мг/мл) и меди (0,3 мг/мл).

Сущность работы. Разделение катионов Fe^{3+} и Cu^{2+} методом ионообменной хроматографии основано на способности этих ионов в аммиачной среде образовывать комплексные ионы противоположного знака – трисульфосалицилата железа и катионы аммиаката меди.

При пропускании через колонку с катионообменником в NH_4 -форме смеси комплексных ионов отрицательно заряженный ион трисульфосалицилата железа не сорбируется на колонке, а комплексные катионы меди поглощаются катионообменником:



Ионы меди Cu^{2+} из катионообменника извлекаются 2 М раствором HCl.

Содержание ионов Fe^{3+} определяют фотометрически, так как в щелочной среде при pH=8–11 образуются комплексные анионы трисульфосалицилата желтого цвета ($\lambda=416$ нм).

Выполнение работы

Над слоем катионообменника всегда должна находиться жидкость!

1 В стакан на 100 мл, содержащий анализируемый раствор смеси ионов меди и железа, добавляют 30 мл 10%-ого раствора сульфосалициловой кислоты, перемешивают и приливают 20 мл концентрированного раствора аммиака. Полученную смесь пропускают через катионообменник в NH_4 -форме со скоростью 2 капли/с.

2 Порциями по 10-15 мл пропускают около 200 мл промывной жидкости (смесь 20 мл 10%-ого раствора сульфосалициловой кислоты, 20 мл концентрированного раствора аммиака, 160 мл дистиллированной воды).

3 Стакан, в котором находился анализируемый раствор, дважды ополаскивают промывной жидкостью и выливают ее в колонку. Вытекающий из колонки элюат с момента внесения в нее анализируемой смеси собирают в мерную колбу на 250 мл до метки и тщательно перемешивают (раствор 1).

4 Промыть катионообменник 100 мл дистиллированной воды.

5 В мерные колбы на 50 мл внести 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мл раствора железа с концентрацией 0,1 мг/мл и добавить 5 мл 10%-го раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл 10%-го раствора аммиака, разбавить до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать. Рассчитать количество мг ионов железа в каждом растворе.

6 Измерить оптическую плотность полученных растворов на фотоэлектрокалориметре с синим светофильтром ($\lambda=400$ нм) в кюветах с толщиной слоя 30 мм, используя дистиллированную воду в качестве раствора сравнения. Построить калибровочный график.

7 Для определения ионов Fe^{3+} в анализируемом растворе из мерной колбы, содержащим раствор трисульфосалицилата (раствор 1), отбирают пипеткой 25 мл и переносят в мерную колбу на 50 мл, доливают до метки дистиллированную воду, перемешивают и измеряют оптическую плотность. Пользуясь графиком, определяют содержание ионов железа по измеренной оптической плотности.

Лабораторная работа № 8

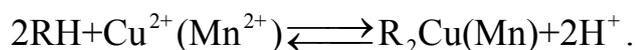
Концентрирование ионов Cu^{2+} и Mn^{2+} .

Реактивы, посуда: хроматографическая колонка с катионообменником (10 г) в Н-форме. Делительная воронка. Мерные колбы вместимостью 50, 100 и 250 мл. Конические колбы на 50 мл. Стаканы на 100 и 200 мл. Фотоэлектрокалориметр. 2 М раствор соляной кислоты. Концентрированный 5- и 10%-ый растворы аммиака. 10%-ый раствор сульфосалициловой кислоты. Раствор медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), содержащий 0,02 мг ионов Cu^{2+} /мл. Раствор сульфата марганца ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), содержащий 0,1 мг ионов Mn^{2+} /мл.

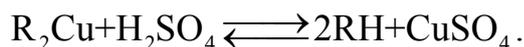
1 М раствор серной кислоты. Концентрированный раствор аммиака. Персульфат калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), сухая соль. Реагент-катализатор, раствор содержащий 40 мл дистиллированной воды, 7 г сульфата ртути (II), 40 мл концентрированной азотной кислоты, 20 мл 85%-го раствора фосфорной кислоты, 0,004 г нитрата серебра.

Анализируемый раствор солей марганца (0,002 мг/мл) и меди (0,06 мг/мл).

Сущность работы. С целью концентрирования ионов меди и марганца из очень разбавленных растворов, исходный анализируемый раствор пропускают через сильнокислотный катионообменник. Происходит сорбция указанных ионов:



При последующем промывании колонки малым объемом раствора серной кислоты ионы Cu^{2+} и Mn^{2+} десорбируются из катионообменника:

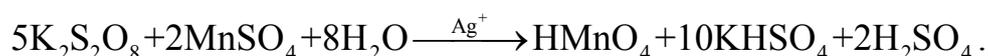


В вытекающем из колонки растворе достигается повышение концентрации меди и марганца по сравнению с содержанием в исходном растворе.

Выполнение работы

1 Анализируемый раствор ($V=1$ л), содержащий микропримеси ионов меди и марганца, наливают в делительную воронку и пропускают через колонку с катионообменником со скоростью 2 капли/с. Для десорбции ионов, через колонку пропускают 250 мл 1 М раствора серной кислоты, собирая вытекающий из колонки раствор до метки в мерную колбу на 250 мл, и тщательно перемешивают.

2 Определение марганца основано на измерении интенсивности окраски ионов MnO_4^- ($\lambda=525$ нм), образующихся при окислении ионов Mn^{2+} персульфатом калия в присутствии ионов серебра, оказывающих каталитическое действие:



Для построения калибровочного графика в 5 конических колб вносят 2, 3, 4, 5, 6 мл раствора сульфата марганца, разбавляют до 20 мл дистиллированной водой, добавляют по 2,5 мл реагента-катализатора и примерно 0,5 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Смесь нагревают на плитке и кипятят не более 2 минут. Раствор охлаждают, количественно переносят в мерные колбы на 50 мл, доливают до метки дистиллированную воду, тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность на ФЭК в кюветах с толщиной слоя 10 мм, с зеленым светофильтром ($\lambda=525$ нм), используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду. Строят калибровочный график.

3 Из мерной колбы на 250 мл, содержащей раствор концентрата, отбирают в конические колбы аликвоты 25 или 10 мл. Вносят в колбы реагенты в тех же количествах и в той же последовательности, как указано при построении калибровочного графика. Измеряют оптическую плотность и находят содержание марганца в колбе на 250 мл, содержащей анализируемый раствор.

4 Содержание меди определяют фотометрически по интенсивности окраски раствора $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($\lambda=620$ нм). Для построения калибровочного графика для определения меди в мерные колбы на 50 мл отбирают 2, 3, 4, 5, 6 мл раствора сульфата меди (II), приливаю в каждую колбу 10 мл концентрированного рас-

твора аммиака, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность растворов на ФЭК с красным светофильтром ($\lambda=620$ нм) в кюветах с толщиной слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Строят калибровочный график.

5 Для определения меди в исследуемом растворе в мерную колбу на 50 мл вводят 25 мл анализируемого раствора концентрата, добавляют 10 мл концентрированного раствора аммиака, разбавляют дистиллированной водой до метки и измеряют оптическую плотность. Пользуясь графиком, определяют содержание меди в растворе концентрата.

Камаев Дмитрий Николаевич

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Методические указания
для выполнения лабораторных работ
для студентов специальности 020201.65

Редактор Е.А. Могутова

Подписано в печать 14.08.14	Формат 60×84 1/16	Бумага 65 г/м ²
Печать цифровая	Усл. печ. л. 1,25	Уч.-изд. л. 1,25
Заказ 224	Тираж 25	Не для продажи

РИЦ Курганского государственного университета.
640000, г. Курган, ул. Советская, 63/4.
Курганский государственный университет.