Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

«Красноярский государственный медицинский университет имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого» Министерства здравоохранения   
Российской Федерации

ФГБОУ ВО КрасГМУ им. проф. В.Ф. Войно-Ясенецкого Минздрава России

##### 

##### ***Медико-психолого-фармацевтический факультет***

Кафедра биологической химии с курсами медицинской, фармацевтической и токсикологической химии

**Отчёт по лабораторной работе**

По дисциплине «Химия»

Тема: «**Определение жесткости воды и концентрации ионов кальция в биологических жидкостях методом комплексонометрии**»

Выполнил(а): студент(ка)

Группы \_\_\_ пед

ФИО

Проверил:

доцент Залога А.Н.

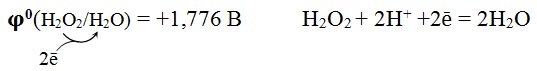
Красноярск 2021

Лабораторная работа №4

**Уточнение концентрации фармакопейного препарата раствора пероксида водорода**(*Hydrogenii peroxydum*)   
**методом перманганатометрии**.

 **Теоретическая часть**

**Пероксид водорода 3%** применяется в медицинских целях как антисептик и дезинфицирующее средство. Пероксид водорода обладает свойствами окислителя и восстановителя, т. е. проявляет окислительно-восстановительную двойственность. Но для него более характерны всё же окислительные свойства:





В последней реакции пероксид водорода является слабым восстановителем. Он может восстанавливать только те вещества (окислители), стандартный окислительно-восстановительный потенциал которых 𝛗**0** больше **0,68 В**.

Например, в реакциях с очень сильными окислителями (KMnO4, К2Сr2O7, KClO3) пероксид водорода выступает в качестве восстановителя:

2KMnO4 + 5Н2О2 + 3H2SO4→ 2MnSO4 + 5O2 + K2SO4 + 8H2O

MnO4– + 8H+ + 5 → Mn2+ + 4H2O│×2



H2O2 – 2 → O2 + 2H+ │×5



Фактор эквивалентности **fэ** (эквивалент) равен , где z – количество принятых *или* отданных электронов. Перманганат-ион в данной реакции принимает **5**, следовательно, fэ(MnO4–)= 1/5. Что касается пероксида водорода, то он отдает 2 электрона, следовательно, z(H2O2)=2, а эквивалент восстановителя



Приведенная выше полуреакция для перманганат-иона лежит в основе метода титриметрического анализа, называемого перманганатометрией. А суммарная реакция отражает принцип определения пероксида водорода методом перманганатометрии путем прямого титрования. В качестве титранта используется титрованный 0,02э раствор перманганата калия KMnO4. Титрование проводят в сильнокислых, чаще всего сернокислых растворах. Кислоты HCl и HNO3 не применяют, т. к. в присутствии этих кислот могут протекать конкурирующие окислительно-восстановительные реакции. В кислой среде легко устанавливается точка эквивалентности: здесь сам титрант KMnO4 является индикатором, поскольку продукт его восстановления ион Mn2+ бесцветный, и на его фоне хорошо заметна лишняя капля титранта KMnO4, окрашивающая титруемый раствор в колбочке в розовый цвет.

Прямым титрованием в перманганатометрии определяют любые восстановители с потенциалом в своей сопряженной редокс-паре   
φ0(ox/red) < +1,52 В.

Есть и другие варианты использования метода перманганатометрии – это обратное и косвенное титрование. Так, обратным титрованием (титрованием по избытку) определяют окислители с потенциалом в своей сопряженной редокс-паре φ0(ox/red)≈1,52 В. При этом используется вспомогательный стандартный раствор щавелевой кислоты Н2С2О4×2Н2О (или ее натриевой соли Na2C2O4), обладающий восстановительными свойствами: φ0(ox/red)= -0,49 В. Раствор щавелевой кислоты добавляют в избытке, а затем избыток оттитровывают титрованным раствором перманганата калия до появления розовой окраски.

# *Щавелевую кислоту или ее соль используют для установления титра KMnO4, раствор которого точно приготовить не представляется возможным. Можно для этой же цели использовать соль Мора (NH4)2Fe(SO4)2, где роль восстановителя играют ионы Fe2+.*

В медицинской практике перманганатометрический метод в применяется для определения содержания мочевой кислоты в моче, сахара в крови, ионов **Са2+** в пробе крови, содержания некоторых витаминов в водных средах, а также для определения активности некоторых ферментов, например, каталазы.

**Цель работы**: научиться определять концентрацию фармакопейного препарата раствора пероксида водорода прямым перманганатометрическим титрованием в кислой среде.

**Принцип метода:**

Пероксид водорода в кислой среде вызывает восстановление перманганат-иона до катиона марганца, что приводит к обесцвечиванию раствора перманганата калия, который используется в качестве титранта. Лишняя капля перманганата калия окрасит титруемый раствор в розовый цвет, что укажет на конец титрования.

**Реактивы и оборудование:**

1. Бюретки, воронки
2. Мерные пробирки на 10 мл и мерная колба на 100 мл
3. Пипетки на 2 (5) мл
4. Колбочки для титрования
5. Рабочий раствор перманганата калия 0,02э KMnO4 (титрант, он же индикатор).
6. Раствор серной кислоты 2э.
7. Фармакопейный раствор перекиси водорода3%.
8. Дистиллированная вода.

**Практическая часть** 

**Порядок выполнения работы.**

**1**. Исследуемый раствор пероксида водорода разбавить дистиллированной водой в 100 раз. Для этого 1 мл Н2О2 перенести пипеткой в мерную колбу на 100 мл и объём долить до метки дистиллированной водой.

*Необходимость разбавления***.** Так как фармакопейный препарат Н2О2 имеет концентрацию 3%, то моль/л, и это превышает **Сэ** KMnO4 (титрант) в 90 раз (). На титрование 5 мл такого раствора перексида потребовался бы объем KMnO4:

V(KMnO4) = мл, что не согласуется с принципами титрования.

Если же фармакопейный 3% раствор пероксида водорода разбавить в 100 раз, то его концентрация уменьшится в 100 раз и на титрование тех же 5 мл гидропероксида потребуется в 100 раз меньший объем раствора KMnO4, т.е. всего 4,5 мл. Это тот объем, на который можно ориентировать титриметрический анализ.

**2**. Заполнить бюретку рабочим раствором **KMnO4**.

**3**. В колбу для титрования внести пипеткой 5 мл разбавленного раствора пероксида водорода и в эту же колбу прилить ***мерной пробиркой*** 3÷5 мл раствора 2э H2SO4.

**4**. Исследуемый подкисленный раствор **Н2О2** оттитровать 0,02э раствором **KMnO4** до появления стойкого розового цвета. Титрование повторить 5 раз. Результаты оформить в виде таблицы.

Табл. 6. Результаты титрования разбавленного в 100 раз фармакопейного раствора пероксида водорода рабочим раствором KMnO4.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № опыта | V(Н2О2)разб, мл | Сэ(KMnO4), моль/л | V(KMnO4), мл |
| 1 | 5,0 | 0,02 |  |
| 2 | 5,0 | 0,02 |  |
| 3 | 5,0 | 0,02 |  |

**5**. По среднему объёму перманганата калия рассчитать массовую долю фармакопейного (неразбавленного) раствора пероксида водорода **С%**(Н2О2)фарм, принимая = 1 г/мл.

**6**. Оформить отчёт о лабораторной работе:

а) название работы, принцип метода, реакция в основе метода, титрант и индикатор, вид титрования, молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя в данной реакции, формулы для расчета **С%**(Н2О2)фарм;

б) сделать вывод о пригодности исследуемого фармакопейного препарата.

**Вопросы для защиты лабораторной работы**.

1. Что и как можно определять методом перманганатометрии?
2. Принцип метода и реакция, лежащая в основе определения гидропероксида водорода прямым титрованием его раствора рабочим раствором перманганата калия.
3. Как устанавливается точка эквивалентности в перманганатометрии?
4. Какие свойства пероксида водорода проявляются при прямом титровании его раствора перманганатом калия?
5. Можно ли в принципе использовать для определения гидропероксида водорода методом перманганатометрии обратное титрование? Ответ обосновать.
6. Для чего в методе перманганатометрии используется щавелевая кислота?
7. Почему перманганатометрию проводят в кислой среде (а именно, в среде серной кислоты)?
8. Отражается ли рН среды на титре раствора перманганата калия? Ответ обосновать.

Лабораторная работа №5

**Определение активного хлора в хлорной извести методом йодометрии.**

 **Теоретическая часть**

**Хлорная известь** (она же белильная известь,попросту хлорка**)** – представляет собой технический гипохлорид кальция, т.е. Сa(OCl)2 c примесями Ca(OH)2 и CaCl2 и кристаллизационной воды. Относится к так называемым смешанным солям. Формально ее состав выражают формулой Ca(Cl)OCl. Это белый или слегка сероватый порошок с запахом хлора, частично растворимый в воде. На воздухе (под влиянием углекислоты) ***выделяет хлор,*** который оказывает дезинфицирующее и антисептическое действие, являясь сам по себе сильным окислителем, а при взаимодействии с водой образует новый окислитель – хлорноватистую кислоту HOCl, которая, в свою очередь, неустойчива и при разложении производит атомарный кислород (сильнейший окислитель).

Дезинфицирующая способность хлорной извести зависит от процентного содержания активного хлора. В зависимости от марки и сорта массовая доля активного хлора в технической хлорной извести составляет от 27% до 35% (свежая хлорная известь может содержать до 30-38% автивного хлора). По государственной фармакопее в хлорной извести, поступающей в продажу, должно содержаться не менее 25 % активного хлора. Хлорная известь, в которой меньше 15% активного хлора, для дезинфекции непригодна.

Применяют хлорную известь для дезинфекции сточных вод, медицинских и сельскохозяйственных помещений при ящуре, туберкулезе, сибирской язве, контагиозной плевропневмонии и многих других заболеваниях. Добавление кислот и натрия хлорида в растворы и взвеси хлорной извести усиливает ее бактерицидность. В лаборатории ее можно использовать для получения хлора

Из-за медленного разложения, особенно во влажном состоянии, она всегда пахнет хлором. *При хранении хлорной извести теряется до 10% активного хлора в год.* Разложение ускоряется с повышением влажности и температуры, при освещении, в присутствии тяжелых металлов и углекислого газа. *Раствор хлорной извести, стоящий на солнечном свету, за сутки теряет до 5% активного хлора*.

В присутствии воздуха, солнечного света, тепла и влаги, а также органических примесей (древесных опилок, угольной пыли, масла) и металлов, действующих каталитически (железо, медь, цинк, олово, кобальт, никель), известь разлагается, что иногда сопровождается самовозгоранием со вспышкой и взрывом. Поэтому *нужно соблюдать условия ее хранения*.

Хлорная известь обесцвечивает ткани, вызывает коррозию металлов, раздражает дыхательные пути, глаза, кожу и зубную эмаль, при работе с ней необходимо также соблюдать меры предосторожности.

**Цель работы**: Определить процентное содержание активного хлора в хлорной извести методом иодометрии и выяснить пригодность извести для практического использования путем сравнения с фармакопейным ГОСТом.

В иодометрии окислители с потенциалом в своей сопряженной паре более 0,54 В определяют косвенным титрованием. *В данном случае будем исходить из сопряженной пары* : ее стандартный редокс потенциал   
 (), что указывает на возможность определять косвенным иодометрическим титрованием с использованием в качестве восстановителя иодид-анионы ().

**Принцип метода.** К хлорактивному соединению (хлорной извести), подкисленному соляной кислотой, добавляют избыток иодида калия KI, а образовавшийся продукт реакции (который хорошо растворяется в избытке KI) титруют тиосульфатом натрия известной концентрации в присутствии крахмала (индикатора на иод).

**Основные реакции метода:**

Ca(Cl)OCl + 2H+ → Ca2+ + + H2O или Ca(Cl)OCl + 2HCl → CaCl2 + + H2O

+ 2I− → 2Cl− + , или в молекулярном виде: + 2KI → 2KCl +

+ 2 → 2I− + , или + 2 → 2NaI + 2

# Продуктом окисления тиосульфат-иона в последней реакции является тетратионат-ион ; ( = 1).

# Точка эквивалентности устанавливается с помощью индикатора крахмала, который в присутствии иода синеет, а когда исчезает иод, исчезает и синяя окраска крахмала.

# Количество эквивалентов тиосульфата натрия косвенно равно количеству эквивалентов хлора, выделенного из хлорактивного соединения под действием кислоты (в первой реакции). Поэтому рассчитать массу активного хлора в пробе, взятой для титрования , несложно:

А затем эту массу надо будет пересчитать на навеску хлорной извести . Для этого, зная объем раствора, в котором была растворена навеска и объем пробы, взятой на титрование , найдем всю массу активного хлора в навеске: =.

Остается вычислить процентное содержание активного хлора в хлорной извести: .

Итак, рабочими растворами являются: раствор **йодида калия** и раствор титрованного **тиосульфата натрия Na2S2O3**. Индикатор – крахмал.

**Оборудование и реактивы:**

1. Мерные колбы вместимостью 50, 100 мл.
2. Пипетки.
3. Стеклянные пробирки объёмом 20 мл.
4. Бюретки.
5. Вода дистиллированная.
6. Раствор йодида калия КI 10%-ный.
7. Раствор соляной кислоты HCl 4э.
8. Титрованный рабочий раствор тиосульфата натрия Na2S2O3 0,02 э.
9. Раствор крахмала 5%-ный.

**Практическая часть** 

**Порядок выполнения работы.**

1. Полученную навеску белильной извести переносят в фарфоровую ступку, добавляют 10-20 мл воды дистиллированной и растирают пестиком до образования однородной массы. Затем полученную массу тщательно смывают дистиллированной водой в мерную колбу ёмкостью 100 мл и добавляют дистиллированной воды до метки.
2. Из приготовленной суспензии берут пипеткой 10 мл и вносят в колбу на 50 мл. Сюда же приливают 10 мл 10% раствора йодистого калия и 10-15 капель концентрированной соляной кислоты.
3. Хлор, выделяющийся из хлорсодержащих препаратов, вытесняет эквивалентное количество йода. Содержимое в колбе окрашивается в интенсивный жёлтый цвет. Через 5 мин выделившийся йод титруют раствором Na2S2O3 до соломенно-желтого цвета, добавляют 2-3 капли 5% раствора крахмала и продолжают титрование до полного обесцвечивания раствора (исчезновения синей окраски).
4. Повторить титрование 3 раза. Для расчета взять средний объем тиосульфата.
5. Рассчитать процентное содержание активного хлора в белильной извести (массовую долю активного хлора в навеске не путать с процентной концентрацией хлора в суспензии):
6. Оформить отчёта о лабораторной работе:
7. а) указать метод и вид титрования; написать все уравнения реакции в молекулярном виде, составить для каждой ионно-электронный баланс, написать формулы молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей в данных реакциях;
8. б) сделать вывод о пригодности белильной извести (стандартная хлорная известь должна содержать не менее 25% активного хлора).

**Вопросы для защиты лабораторной работы**.

1. Какими свойствами обладает хлорная известь? С чем связаны эти свойства?
2. Где применяется хлорная известь?
3. Как оценивается содержание активного хлора в белильной извести?
4. Основные реакции и рабочие реактивы метода косвенного йодометрического титрования.
5. Как устанавливается точка эквивалентности в методе йодометрии?
6. Почему метод косвенного титрования называется методом по замещению?
7. В каких условиях осуществляется йодометрия (при любом способе титрования)?
8. Зачем для определения активного хлора в белильной извести применяется соляная кислота?
9. Для чего при косвенном титровании нужна титриметрическая система, если она не участвует в расчетах?
10. Как расчитывается процентное содержание активного хлора в белильной извести?

Лабораторная работа №6

**Определение хлоридов в биологической жидкости методом Фольгарда (метод осаждения)**

 **Теоретическая часть**

Важнейшими анионами внеклеточного пространства являются хлорид‑ионы, в нем содержится до 90% общего количества хлора. Они находятся в организме преимущественно в виде солей Na, K, Ca, Mg и играют важную роль в создании осмотического давления, в поддержании кислотно‑щелочного равновесия. Основным депо хлора является кожа, подкожная клетчатка и соответствующая межклеточная жидкость, где депонируется от 30 до 60% введенного хлора. В крови хлор встречается главным образом в комплексе с ионами натрия. В эритроцитах ионов хлора в 2 раза меньше, чем в плазме. С мочой выводится до 90%, остальное количество удаляется с потом и калом.

В физиологических условиях изменения концентрации хлора вторичны к изменениям других электролитов и направлены в первую очередь на создание электронейтральности среды. Нескомпенсированная гиперхлоремия приводит к метаболическому ацидозу.

Содержание ионов хлора в плазме крови здоровых людей колеблется в пределах 95 – 110 ммоль/л. Снижение их уровня наблюдается при образовании отеков, скоплении жидкости в полостях, избыточном потоотделении, поносе и др. Увеличение содержания ионов хлора в плазме происходит при обезвоживании, вызванном недостаточным поступлением в организм жидкости, глубоком расстройстве сердечной деятельности и некоторых других состояниях. В норме около 90 % потребляемых хлоридов выводится с мочой (в сутки 8 – 15 г).

Для определения содержания хлора в биологических жидкостях используются разные группы методов: ртутнометрические,колориметрические, электрохимические, изотопные, осадочные

Метод осаждения – один из методов титриметрического анализа, основанный на взаимодействии титранта с анализируемым веществом, приводящем к образованию осадка. Методы осаждения тесно связаны с понятием произведения растворимости ПР.

К реакциям осаждения предъявляются следующие требования:

1. Осадок, осаждаемый при титровании должен быть практически нерастворимым. Для достаточной точности осадительного титрования применяют реакции осаждения, при которых образуются осадки с ПР ≤ 10-10.
2. Скорость образования осадка должна быть большой, и осадок образуется согласно стехиометрии взаимодействия титранта с определяемым веществом.
3. Отсутствие процесса соосаждения других ионов.
4. Наличие подходящего индикатора.

Чувствительность метода осадительного титрования определяется произведением растворимости осадка. Чем меньше ПР осадка, тем меньше его растворимость и следовательно больше чувствительность метода. Например: при взаимодействии нитрата серебра с хлоридами, бромидами и йодидами образуются нерастворимые в воде осадки. ПРAgCl=1,8∙10-10; ПРAgBr=4,9 ∙10-13; ПРAgJ=1∙10-16.

Следовательно, точность аргентометрического определения йодид иона выше чем других ионов.

Методы осадительного титрования широко используются для анализа ряда лекарственных веществ, содержащих в своем составе атомы галогенов (Cl, Br, I). В фармацевтическом анализе наиболее часто используют аргентометрическое и тиоцианатометрическое (роданометрическое, метод Фольгарда) титрование. Посредством этих методов проводят количественные определения неорганических лекарственных веществ - галогенидов щелочных металлов (NaBr, KBr, KI), четвертичных аммониевых оснований, гидрогалогенидов органических оснований (ксикаин, тримекаин), в том числе алкалоидов (морфина гидрохлорид, эфедрина гидрохлорид). Лекарственные вещества, содержащие атомы галогенов, связанные с органической частью молекулы ковалентной связью, обычно определяют методом тиоцианатометрии (метод Фольгарда) после кипячения с титрованным раствором AgNO3.

В тиоцианатометрии (роданометрии) титрантом служит раствор KSCN (NH4SCN), индикатором является раствор железоаммонийных квасцов – NH4Fe(SO4)2·12H2O, подкисленный HNO3 для подавления гидролиза этой соли по катиону. В точке эквивалентности наблюдается бледно-красное окрашивание вследствие реакции:

Fe3+ + −SCN = Fe(SCN)2+

**Цель работы:**

Определить массу хлорид-ионов в биологической жидкости методом Фольгарда.

**Принцип метода:** К исследуемому раствору хлорида натрия добавляют фиксированный избыток вспомогательного раствора нитрата серебра, после появления осадка хлорида серебра избыток нитрата серебра оттитровывают тиоцианатом калия в присутствии железоаммонийных квасцов до появления розовой окраски. Таким образом, метод Фольгарда представляет собой обратное титрование (обратную аргентометрию – измерение избытка ионов серебра).

**Реакции, лежащие в основе метода:**

1. NaCl + AgNO3,избыток  → AgCl↓ + NaNO3

Cl− + Ag+избыток → AgCl↓

1. AgNO3 + KSCN → AgSCN↓ + KNO3

Ag+ + −SCN  → AgSCN↓

1. NH4 Fe(SO4)2 + 6KSCN → K3[Fe(SCN)6]↓ + K2SO4 +NH4SO4

Fe3+ + −SCN = Fe(SCN)2+

Отсюда, **формулы для расчета** массы хлорид-ионов в пробе **mт(Cl−)*:***

mт(Cl−) = M() ∙, г

мл

= , мл

где – весь объем в мл раствора , добавленный в избытке;

– объем в мл раствора , пошедший в первую реакцию;

– объем в мл раствора , пошедший во вторую реакцию.

*Концентрацию хлорид-ионов в* ***г/л*** *(т.е. массовую концентрацию)* можно определить по формуле:

*Эквивалентную концентрацию хлоридов в* ***моль/л*** можно также рассчитать, исходя из массы хлорид-ионов в пробе:

**Реактивы и оборудование:**

1. Титрованный раствор нитрата серебра AgNO3, 0,1Э
2. Титрованный раствор тиоцианата (родонида) калия KSCN или тиоционата (родонида) аммония NH4SCN, 0,1Э
3. Железоаммиачные квасцы NH4Fe(SO4)2·12H2O, подкисленные 1Э HNO3
4. Раствор хлорида натрия NaCl или биологическая жидкость
5. Бюретка, пипетка, колбы для титрования

**Практическая часть** 

**Порядок выполнения работы**

1. Бюретку заполнить титрованным раствором KSCN (NH4SCN).
2. К полученному для анализа раствору биологической жидкости, содержащей NaCl (объемом 8 мл), добавить 10 мл титрованного раствора AgNO3. Перемешав, добавить 6-8 капель индикатора (железоаммиачных квасцов) и снова перемешать.
3. Когда осадок осядет на дно колбы, а жидкость над ним станет прозрачной, избыток AgNO3 аккуратно (не взбалтывая осадок!) оттитровать раствором тиоцианата калия (аммония) KSCN (NH4SCN) до появления бледнорозовой окраски раствора.

Объем титранта, пошедший на титрование, записать. Титрование повторить 5 раз. Результаты занести в Таблицу 7.

Таблица 7. Исходные и расчетныеданные опыта по определению хлорид ионов методом Фольгарда

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| №  п/п | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Объём биологической жидкости, мл |  |  |  |  |  |
| Объём добавленного AgNO3, мл |  |  |  |  |  |
| Объём AgNO3, израсходованный в 1-ой реакции  (с NaCl), мл |  |  |  |  |  |
| Объём AgNO3, израсходованный во 2-ой реакции  (с KSCN или NH4SCN), мл |  |  |  |  |  |
| Объём титранта KSCN/NH4SCN, затраченный на титрование, мл |  |  |  |  |  |
| Концентрация KSCN/NH4SCN,  моль/л |  |  |  |  |  |
| Концентрация AgNO3,  моль/л |  |  |  |  |  |
| Определяемая масса хлорид-ионов Cl−,  в пробе mт(Cl−), г |  |  |  |  |  |
| Определяемая концентрация хлорид-ионов ,  ммоль/л |  |  |  |  |  |

**#** Провести статистическую обработку результатов последней строки (см. пример статобработки результатов в лабораторной работе №1) и выдать ответ по эквивалентной концентрации с учетом ошибки: (то есть ).

Полученные результаты сравнить с нормами у здорового человека.

**Вопросы для защиты лабораторной работы**

1. В чем сущность методов осаждения? Перечислите требования к реакциям в осадительном титровании.
2. В каком порядке будут выпадать осадки при аргентометрическом определении смеси, содержащей Cl-, Br-и I- - ионы одинаковой концентрации?
3. Приведите уравнения реакций, протекающих при титровании KBr по Фольгарду.
4. Почему титрование по методу Фольгарда проводят в среде азотной кислоты?
5. Как фиксируется точка эквивалентности при титровании по методу Фольгарда?
6. Суть обратной аргентометрии.
7. Можно ли определять хлориды прямой аргентометрией? Какие здесь могут возникнуть проблемы?