

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Институт химии
Кафедра аналитической химии

А. В. Булатов, С. С. Савинов, И. И. Тимофеева,
И. Д. Кучумова, Н. М. Якимова, А. Е. Зеймаль

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ I. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

Санкт-Петербург
2022

УДК 543.054

ББК 24.4

Б90

*Рекомендовано учебно-методической комиссией Института химии СПбГУ
Одобрено на заседании кафедры аналитической химии
в качестве учебно-методического пособия*

Рецензенты:

доктор хим. наук, проф. СГУ имени Н. Г. Чернышевского

С. Ю. Доронин

кандидат хим. наук, доц. СПбГУ

В. Д. Хрипун

Булатов А. В., Савинов С. С., Тимофеева И. И.

Б90 Аналитическая химия I. Химические методы анализа. Учебно-методическое пособие./ А. В. Булатов, С. С. Савинов, И. И. Тимофеева, И. Д. Кучумова, Н. М. Якимова, А. Е. Зеймаль. Учебно-методическое пособие.—СПб.: изд-во ВВМ.—2022.—84 с.

ISBN 978-5-9651-1403-0

В учебно-методическом пособии кратко изложены основные представления о химических методах анализа, обсуждаются основные принципы и техника работы в лаборатории химического анализа. Для иллюстрации аналитических возможностей и общих схем химического анализа приведены примеры аналитических задач, решаемых с помощью методов гравиметрии, кислотно-основного, комплексонометрического и окислительно-восстановительного титрования. Лабораторные работы включают количественный химический анализ различных объектов (водные среды, пищевые продукты, лекарственные препараты, стали и бокситы). Химический анализ проб сложного состава включает пробоподготовку (минерализацию, кислотное разложение, щелочное сплавление).

Методические указания предназначены для студентов Института химии СПбГУ (направление—04.03.01 «Химия», уровень подготовки—бакалавриат, «Физико-химический профиль»).

Электронное издание, <https://analyt.chem.spbu.ru/download/>

© А. В. Булатов, С. С. Савинов, И. И. Тимофеева, И. Д. Кучумова, Н. М. Якимова, А. Е. Зеймаль, 2022

ISBN 978-5-9651-1403-0

© СПбГУ, 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ТЕХНИКА РАБОТЫ С МЕРНОЙ ПОСУДОЙ И ВЕСАМИ . . .	5
Работа 1. Калибровка мерных колб	18
2. ГРАВИМЕТРИЯ. ОБЩАЯ СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.	22
Работа 2. Гравиметрическое определение содержания сульфат-ионов в водах	23
3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	27
3.1. Метод кислотно-основного титрования	28
Работа 3. Определение содержания кислоты или основания методом кислотно-основного титрования.	32
Работа 4. Определение содержания гидроксида натрия и карбоната натрия при их совместном присутствии.	34
Работа 5. Определения содержания фосфорной кислоты и дигидрофосфата калия при совместном присутствии.	37
3.2. Метод комплексонометрического титрования	38
Работа 6. Комплексонометрическое определение содержания ионов никеля (II)	42
Работа 7. Комплексонометрическое определение ионов кальция (II) и магния (II) в смеси	43
Работа 8. Комплексонометрическое определение содержания ионов железа (III) и алюминия (III)	45
3.3. Методы окислительно-восстановительного титрования .	48
3.3.1. Дихроматометрия	50
3.3.2. Иодиметрия.	52
Работа 9. Иодиметрическое определение аскорбиновой кислоты в лекарственных препаратах	53
3.4. Методы осадительного титрования.	55
Работа 10. Определение содержания хлорид-ионов методом Мора	58

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ.	59
Контрольная задача № 1. Определение общего азота в крупах методом Кьельдаля	59
Контрольная задача № 2. Перманганатометрическое определение содержания железа в стали	62
Контрольная задача № 3. Комплексонометрическое определение содержания железа в бокситах	67
4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	71
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.	78
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	82
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	83

1. ТЕХНИКА РАБОТЫ С МЕРНОЙ ПОСУДОЙ И ВЕСАМИ

При проведении количественного химического анализа большую роль играет измерение заданных объемов растворов и растворителей, в том числе воды. В международной системе единиц за единицу вместимости (объема) принят 1 м^3 . Однако в аналитической практике чаще всего объемы измеряют в литрах (1 л равен $0,001 \text{ м}^3$) или производных от этой величины, например, мл. Для измерения объемов растворов используют специальную мерную посуду, к которой относятся мерные цилиндры, колбы, пипетки, механические дозаторы и бюретки. Цилиндры служат для приблизительного измерения объемов, колбы, пипетки, дозаторы и бюретки — для измерения точных значений объемов.

Цилиндры мерные. Мерные цилиндры представляют собой стеклянные емкости с нанесенной на внешнюю сторону шкалой (рис. 1), изготавливаются вместимостью от 10 до 1000 мл (посуда прочей вместимости используется редко). Данный тип мерной посуды не позволяет отмерять объемы с большой точностью. Следует иметь в виду, что чем больше диаметр цилиндров, тем меньше их точность, поэтому большими цилиндрами не рекомендуется измерять малые объемы. По этой причине цилиндры используются для отбора определенных объемов растворов в случаях, когда не предъявляются высокие требования к точности данных объемов, например, при добавлении кислот, щелочей или буферных растворов для создания определенной кислотности. При необходимости отбора точных объемов, в частности, аликвот анализируемых проб, следует использовать другую мерную посуду.

Пипетки. К устройствам для отбора аликвот, т. е. точных объемов растворов, относятся мерные пипетки. Пипетки представляют собой узкие стеклянные трубки. Различают пипетки с одной меткой (пипетки Мора, обычно имеют небольшое расширение посередине) и пипетки с делениями (рис. 2). Первые позволяют отбирать только один объем, на который они рассчитаны, с помощью вторых возможен отбор различных аликвот в пределах нанесенной на пипетку шкалы.

При этом точность отбираемого объема в случае пипеток Мора будет выше, чем пипеток с делениями. Обычная вместимость пипеток составляет 1, 2, 5, 10, 20, 25, 50, 100 мл (хотя также изготавливают пипетки и других вместимостей). Пипетки вместимостью 1 мл и менее называют микропипетками.

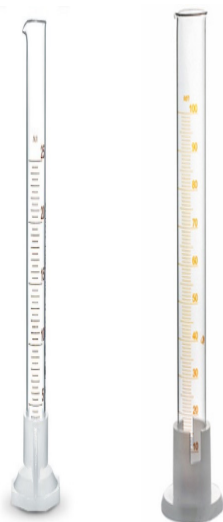


Рис. 1. Внешний вид мерных цилиндров номинальной вместимостью 25 и 100 мл.



Рис. 2. Внешний вид мерной пипетки с одной меткой—пипетки Мора (слева) и градуированной мерной пипетки (справа).

Пипетки просты по конструкции и дешевы, дают возможность отмерять точные объемы в широком диапазоне от долей до десятков мл в зависимости от номинала пипетки, однако требуют определенного навыка работы. Чистую пипетку предварительно 1–2 раза споласкивают тем раствором, с которым будут работать. Для наполнения мерной пипетки жидкостью к ее верхнему отверстию присоединяют резиновую грушу. Грушу сдавливают, после чего нижний конец (носик) пипетки опускают в емкость с раствором практически до дна. Опускать пипетку следует аккуратно, чтобы предотвратить выливание раствора из емкости и/или разбитие тонкого носика пипетки (в последнем случае она становится непригодной к использованию). Затем разжимают грушу, и жидкость заполняет пипетку. Заполнять раствор в пипетку следует с избытком, т. е. выше метки на несколько см. Затем снимают грушу и быстро закрывают верхнее отверстие указательным пальцем, не давая жидкости стечь ниже метки. Следует следить за тем, чтобы указательный палец был сухим.

Держа пипетку строго вертикально, ее вынимают из раствора и поднимают так, чтобы метка оказалась на уровне глаз (рис. 3). Затем понемногу ослабляют нажим пальца на верхнее отверстие пипетки, чтобы жидкость медленно вытекала. Когда нижняя часть мениска столба раствора опустится ровно до метки, плотно закрывают пальцем верхнее отверстие пипетки. Затем нижний конец пипетки помещают в рабочую емкость и, подняв палец, дают жидкости свободно вытечь из пипетки. Большинство пипеток рассчитано на свободный слив, т. е. в носике должен оставаться небольшой объем раствора. Для того чтобы количественно перенести необходимый объем, следует коснуться носиком пипетки поверхности емкости, свободной от жидкости, для вытекания остатков раствора. Все, что остается в пипетке после данной операции, учтено при калибровке пипетки (пипетки откалиброваны на вытекание с учетом жидкости, остающейся в носике и смачивающей стенки), запрещается специально выдувать весь раствор. Следует иметь в виду, что точный отбор аликвот с помощью пипетки не всегда удается осуществить с первого раза. Поэтому перед началом работ рекомендуется провести несколько тренировочных экспериментов, используя в качестве раствора дистиллированную воду.

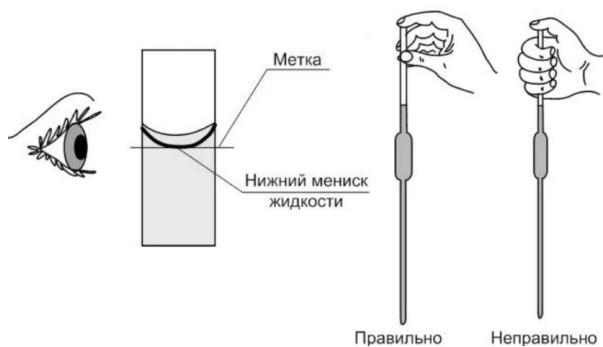


Рис. 3. Техника работы с мерной пипеткой.

Требуемый объем аликвоты необходимо отбирать за один раз (т.е. для отбора 20 мл раствора следует воспользоваться пипеткой вместимостью 20 мл, а не проводить двукратный отбор пипеткой вместимостью 10 мл), поскольку погрешность объема пипетки большей вместимости всегда будет меньше, чем сумма погрешностей пипеток меньшей вместимости (табл. 1, 2). Засасывать жидкость в пипетку ртом нельзя, поскольку это может быть опасно для здоровья (жидкость и ее пары могут попасть в рот и легкие) и, кроме того, приводит к загрязнению слюной внутренних стенок пипетки. Одна пипетка может использоваться несколько раз только в случае отбора одного и того же раствора. При необходимости отбора разных растворов используется набор пипеток. По окончании работы пипетку промывают водой изнутри и снаружи и помещают в специальный штатив носиком вверх.

Таблица 1

Предел погрешности объема градуированных пипеток различного класса по ГОСТ 29227–91, мл

вместимость	цена наименьшего деления	1 класс	2 класс
25	0.2	± 0.10	± 0.20
	0.1	± 0.10	-
10	0.1	± 0.05	± 0.10
5	0.05	± 0.03	± 0.05
2	0.02	± 0.01	± 0.02
1	0.01	± 0.006	± 0.01
0.5	0.01	± 0.005	-

Предел погрешности объема пипеток Мора различного класса по
ГОСТ 29169–91, мл

вместимость	1 класс	2 класс
200	±0.10	±0.20
100	±0.08	±0.15
50	±0.05	±0.10
25	±0.03	±0.06
20	±0.03	±0.06
15	±0.025	±0.05
10	±0.02	±0.04
5	±0.015	±0.03
2	±0.01	±0.02
1	±0.008	±0.015
0.5	±0.005	±0.0010

Обычно калибровку мерной посуды проводят по дистиллированной воде, поэтому использование таких пипеток для отбора аликвот растворов с существенно отличающейся вязкостью может привести к погрешностям. В таких случаях необходимо взвесить выливаемую жидкость и ввести поправку к градуировке.

Дозаторы. К устройствам для отбора аликвот относятся (помимо пипеток) механические дозаторы постоянного и переменного объема. Дозаторы, в отличие от пипеток, проще в обращении, позволяют отмерять фиксированное количество раствора (дозаторы постоянного объема) или количество в пределах заданного узкого диапазона (дозаторы переменного объема).

При работе с автоматическими дозаторами (рис. 4) используют пластиковые наконечники, которые надеваются на посадочный конус — нижний конец дозатора (4 на рис. 4). Необходимо тщательно надевать наконечник, поскольку в случае, когда между его ободком и посадочным конусом остаются воздушные зазоры, фактически отбираемый объем не будет соответствовать номинальному. Затем большим пальцем вдавливают поршень (1 на рис. 4) до первого упора, помещают наконечник в жидкость и отпускают поршень, после чего требуемый объем автоматически набирается в наконечник. При отборе аликвоты необходимо следить, чтобы наконечник всегда оставался

в растворе. Затем дозатор вынимают из емкости с исходным раствором и помещают в рабочую емкость. Надавливанием на поршень до второго упора осуществляют выливание аликвоты из наконечника, жидкость при этом струей выбрасывается из наконечника. В течение всего времени, когда отбираемый раствор находится в наконечнике, дозатор следует держать строго вертикально. Один наконечник может использоваться несколько раз только в случае отбора одного и того же раствора. При необходимости отбора разных растворов используются несколько наконечников. Удаление наконечника производится нажатием на толкатель (2 на рис. 4).

Номинальный объем каждого дозатора приведен на его рукоятке, для дозаторов переменного объема указывается численный диапазон (минимальное и максимальное значение). Для изменения фактически отбираемого объема, который отображается на дисплее (3 на рис. 4), следует повернуть вдоль своей оси поршень (1 на рис. 4), число на дисплее при этом также изменится.

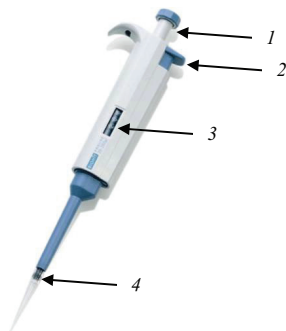


Рис. 4. Внешний вид дозатора переменного объема: 1 — поршень для отбора аликвот; 2 — толкатель для удаления наконечника; 3 — дисплей; 4 — посадочный конус наконечника.

Следует учитывать, что относительная погрешность измерений в случае градуированных (с делениями) мерных пипеток и дозаторов переменного объема возрастает при приближении к нижней границе диапазона. Поэтому, в частности, точность отбора 1 мл дозатором с переменным объемом 0.11 мл будет выше, чем дозатором с переменным объемом 1–5 мл (аналогично и для пипеток, табл. 3). При отборе малых аликвот (на уровне единиц-десятков мкл) следует быть

предельно осторожным, чтобы не потерять аналит при переносе, т.к. даже одна капля может привести существенную погрешность. Также не рекомендуется отбирать аликвоту в несколько этапов (например, двукратный отбор 5,0 мл для получения 10,0 мл).

Таблица 3

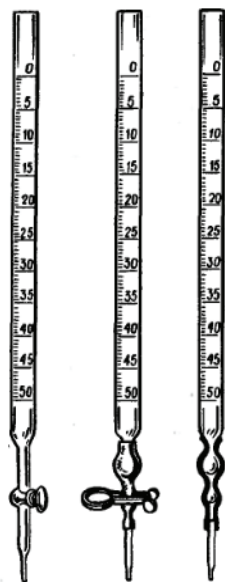
Предел погрешности объема механических дозаторов постоянного объема по ISO 8655–2, мкл

емкость	погрешность
1	± 0.05
5	± 0.125
10	± 0.12
50	± 0.5
100	± 0.8
500	± 4.0
1000	± 8.0
5000	± 40
10000	± 60

Дозаторы, как и мерные пипетки, калибруют на выливание из них жидкости. Дозаторы следует хранить в вертикальном положении, используя специальные штативы.

Бюретки. Бюретки используются для измерения точных объемов взаимодействующих растворов для определения их концентраций в титриметрических методах анализа. Бюретки представляют собой длинные стеклянные трубки с нанесенной шкалой с ценой деления 0.1 мл и менее. На конце бюретки может быть расположен стеклянный кран (рис. 5а), резиновая трубка с зажимом (рис. 5б) или стеклянный шарик (рис. 5в). Наибольшее распространение получили бюретки емкостью 25 и 50 мл, хотя находят применение и бюретки меньшей емкости и с меньшей ценой деления, называемые микробюретками (табл. 4).

Перед работой с бюреткой ее необходимо ополоснуть дистиллированной водой для удаления возможных загрязнений, затем несколько раз ополоснуть небольшими порциями рабочего раствора для удаления капель воды, каждый раз полностью сливая его. Поскольку горлышко бюреток достаточно узкое, вливание в них растворов рекомендуется проводить с помощью лабораторной воронки.



а б в

Рис. 5. Внешний вид бюреток с различными способами слива растворов.

Таблица 4

Предел погрешности объема бюреток различного класса
по ГОСТ 29251–91, мл

вместимость	цена наименьшего деления	1 класс	2 класс
100	0.2	± 0.10	± 0.20
50	0.1	± 0.05	± 0.10
25	0.1	± 0.05	± 0.10
	0.05	± 0.03	± 0.05
10	0.05	± 0.02	± 0.05
	0.02	± 0.02	± 0.05
5	0.05	± 0.02	± 0.05
	0.02	± 0.01	± 0.02
2	0.01	± 0.01	± 0.02
1	0.01	± 0.01	± 0.02

Далее бюретку заполняют рабочим раствором выше нулевого деления и проверяют отсутствие пузырьков воздуха в носике бюретки, поскольку пузырьки могут самопроизвольно выходить при работе и, как следствие, вносить погрешность в измеряемый объем. Для удаления пузырьков следует приподнять носик бюретки и спустить небольшую порцию раствора. Образующийся поток раствора должен вытолкнуть все воздушные пузыри. Пузыри можно также устранить путем отбора раствора титранта через нижний стеклянный наконечник бюретки с помощью груши.

Далее убеждаются, что уровень раствора находится выше (на 0.5–1 см) нулевого деления (при необходимости рабочий раствор доливают в бюретку). Снимают лабораторную воронку и аккуратно сливают жидкость из бюретки так, чтобы мениск был на уровне нулевого деления (нижний мениск — для прозрачных растворов, верхний мениск — для непрозрачных) (рис. 6). После этого бюретка считается готовой к работе.

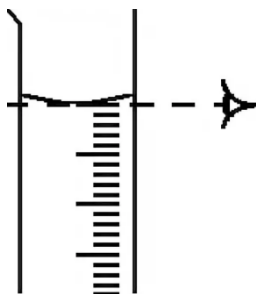


Рис. 6. Заполнение бюретки раствором титранта (прозрачный раствор).

При отборе необходимого объема рабочего раствора из бюретки жидкость следует спускать медленно. Обычно спускание жидкости выполняется одной рукой, что освобождает вторую руку, например, для перемешивания содержимого колбы, в которой находится титруемый раствор. По окончании сливания раствора из бюретки необходимо подождать еще несколько секунд, и затем зафиксировать показания. При отсчете объема с нанесенной на бюретку шкалы глаз должен находиться на уровне мениска жидкости.

Бюретки (как и пипетки) калибруют на выливание из них жидкости. Обычно калибровку бюреток проводят по дистиллированной воде при температуре плюс 20 °С, поэтому использование бюреток

для работы с растворами существенно отличающимися по вязкости и температуре может привести к погрешностям. В таких случаях необходимо заново откалибровать бюретку и ввести соответствующие поправки.

Мерные колбы. Мерные колбы используются для приготовления растворов с точной концентрацией, а также для приготовления точных объемов растворов определяемого вещества. Они представляют собой колбы сферической или грушевидной формы, плоским дном и длинной узкой цилиндрической горловиной, на которой нанесена черта-метка (рис. 7). Горло мерных колб делается узким намеренно, чтобы отмеривание объема жидкости происходило наиболее точно (в отличие от мерных цилиндров). Чаще всего применяются мерные колбы вместимостью 25, 50, 100, 200, 250, мл, однако, изготавливаются колбы и другой вместимости, например, 5, 10, 500, 1000 мл (табл. 5). Вместимость (номинальный объем) колбы указывается на боковой поверхности или горле и относится к температуре плюс 20 °С. Мерные колбы откалиброваны на заполнение. Если из колбы вылить весь раствор, то его объем будет несколько меньше номинального, т.к. часть раствора удерживается на стенках колбы. По этой причине мерные колбы не используются для измерения точных объемов растворов с целью их последующего переноса в другую посуду.



Рис. 7. Внешний вид мерных колб различной вместимости.

При приготовлении растворов с точной концентрацией (точным объемом) поступают следующим образом. Если исходный объект является жидким, то его определенный объем (отбираемый, например, мерной пипеткой) переносят в мерную колбу. Если исходный объект является твердым, то его навеску вносят в мерную колбу через во-

ронку подходящего диаметра. Обмывают воронку подходящим растворителем (или водой в случае приготовления водного раствора) так, чтобы навеска и промывные воды полностью попадали в колбу. После чего заполняют мерную колбу растворителем на треть (или половину) и с помощью вращательных движений колбы растворяют вещество. В случае плохо растворимых веществ колбу заполняют жидкостью примерно на 3/4 ее номинального объема и интенсивно встряхивают до полного растворения вещества.

Таблица 5

Предел погрешности объема мерных колб различного класса по ГОСТ 1770–74, мл

вместимость	1 класс	2 класс
2000	±0.6	±1.2
1000	±0.40	±0.80
500	±0.25	±0.50
300	±0.20	±0.40
250	±0.15	±0.30
200	±0.15	±0.30
100	±0.10	±0.20
50	±0.06	±0.12
25	±0.04	±0.08
10	±0.025	±0.05
5	±0.025	±0.05

Далее наливают растворитель до черты-метки. При приближении к метке следует добавлять растворитель по каплям до тех пор, пока вогнутый мениск жидкости не будет касаться нижней частью метки на колбе. При этом колбу обязательно нужно держать так, чтобы метка находилась ровно на уровне глаз. Сама колба должна находиться на ровной горизонтальной поверхности.

После доведения раствора до метки колбу закрывают специальной пробкой. Для колб с притертым горлом используются стеклянные пробки, в остальных случаях — пластиковые или резиновые. Резиновые пробки, которые хорошо абсорбируют органические соединения, рекомендуется обернуть полиэтиленовой пленкой. Подбирать пробку к колбе необходимо до внесения каких-либо веществ в колбу. Пробки

подбираются таким образом, чтобы они плотно входили в колбу, но не оказывалась целиком в горлышке. Для каждой колбы в процессе работы, естественно, используется своя пробка.

Раствор в закрытой колбе необходимо тщательно перемешать, для чего колбу рекомендуется взять обеими руками (одной рукой придерживать горло и пробку, другой — основание колбы) и медленно несколько раз переворачивать ее так, чтобы воздушный пузырь в колбе успевал перейти из горла ко дну и обратно. Для качественного перемешивания раствора в колбе обычно требуется не менее 5 попарных переворачиваний колбы. В случае, если между приготовлением раствора и его использованием проходит значительное время, раствор рекомендуется дополнительно перемешать.

Поскольку плотность жидкости зависит от температуры, измерять в колбе горячие или холодные растворы нельзя. Кроме того, не следует хранить растворы с агрессивными средами в мерных колбах длительное время, поскольку это может способствовать выщелачиванию стекла и, как следствие, неконтролируемому изменению вместимости колбы.

Аналитические весы. При работе с твердыми образцами крайне важно точное установление отбираемых масс для получения достоверных результатов. Для этих целей чаще всего используются весы, которые в зависимости от диапазона взвешивания и точности подразделяются на лабораторные и аналитические.

Отбор малых аналитических навесок производится с помощью аналитических весов, позволяющих фиксировать массы с точностью до 10^{-4} г (1-й класс точности, табл. 6). Кроме того, для взятия больших навесок используют технические лабораторные весы, позволяющие фиксировать массы с точностью до 0.1 г (2-й класс точности). Аналитические весы должны устанавливаться на специальных весовых столах, устойчивых к вибрационному воздействию (последнее оказывает влияние на внутренний механизм весов и приводит к получению недостоверных данных). Кроме этого, весы обычно устанавливаются в отдельных помещениях или отгороженных частях общего помещения лаборатории, чтобы также уменьшить вибрации и воздушные потоки. Для правильной работы весового механизма необходимо, чтобы весы были установлены на ровной горизонтальной поверхности. Весы снабжены встроенным уровнем (4 на рис. 8), по которому осуществляется контроль выравнивания.

В процессе взвешивания не допускается оставление на весовом столе массивных предметов, равно как и облокачивание на стол, поскольку это приводит к выводу весов из равновесного положения. Проводить какие-либо операции, не связанные с отбором аналитических навесок (например, растворение пробы в мерных колбах, растирание в ступках) на весовом столе строго запрещено. Весовая чаша аналитических весов обычно находится в стеклянном корпусе с выдвижными дверцами (2 на рис. 8), защищающими взвешиваемую емкость от возможных воздушных потоков, установление точной массы следует проводить только при закрытых дверцах весов.

Весовой механизм обладает некоторой инерционностью, поэтому стабильное значение массы появляется на дисплее (3 на рис. 8) по прошествии нескольких секунд после установления образца на весовую чашу (1 на рис. 8). Запрещается класть на весовую чашу мокрые/влажные подложки или емкости с пробой, поскольку влага будет испаряться, что приведет к невозможности установления стабильного значения массы. Весовой механизм чувствителен к сильным перепадам температуры. По этой причине запрещается устанавливать на весовую чашу горячие емкости. Жидкие пробы взвешивают только в закрытых емкостях.

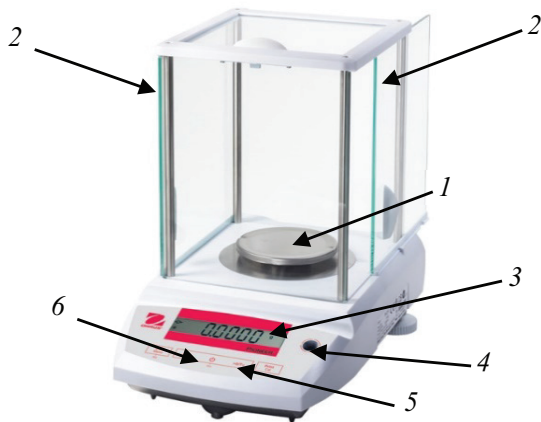


Рис. 8. Внешний вид аналитических весов: 1—весовая чаша; 2—боковые дверцы; 3—цифровое табло; 4—уровень установки весов на горизонтальной поверхности; 5—кнопка обнуления массы; 6—кнопка включения/выключения весов.

Навески массой более 0.1 г можно отбирать методом отсыпания. Для этого сначала взвешивается емкость с пробой, затем из этой емкости производится отсыпание пробы в посуду, в которой будут проводиться дальнейшие манипуляции, после чего емкость с пробой взвешивается повторно. Масса отобранной навески есть разность двух масс емкостей с пробой (до и после отсыпания). Обычно допускается 10% различие между реально отобранной массой навески и ее теоретически необходимым количеством. Если реальная масса отобранной навески существенно меньше необходимой, то процесс отсыпания и взвешивания повторяется. Если же отобранная масса существенно больше необходимой, то процесс взвешивания необходимо повторить, используя новую чистую посуду, в которой будут проводиться дальнейшие манипуляции с пробой.

Таблица 6

Предел погрешности аналитических весов класса I при отборе различных навесок по ГОСТ Р 53228–2008

предел погрешности, мг	нагрузка m , г
± 0.1	$0 \leq m \leq 5$
± 0.2	$5 < m \leq 20$
± 0.3	$20 < m$

Перед началом взвешивания емкость с пробой необходимо тщательно встряхнуть для избавления от возможной неоднородности распределения пробы. В процессе взвешивания необходимо фиксировать в лабораторном журнале все получаемые значения масс, в том числе промежуточные. Не допускается рассыпание веществ на весы. Весы нужно содержать в чистоте, случайно рассыпанное вещество нужно удалить специальной кисточкой.

Работа 1. Калибровка мерных колб

Реальная вместимость даже новой мерной посуды может несколько отличаться от той, которая обозначена на маркировке (номинальная вместимость). Поэтому перед применением мерную посуду необходимо откалибровать — установить ее реальную вместимость. Калибровка мерной посуды основана на взвешивании объема дистиллированной воды, вмещаемого мерной посудой. Прежде всего,

должна быть выбрана определенная температура в качестве стандартной для мерной посуды. В России в качестве стандартной температуры для стеклянной мерной посуды выбрана температура плюс 20° С. В табл. 5 приведены пределы допустимых погрешностей для стеклянных мерных колб. При расхождении реального и номинального объемов колбы больше допустимого значения колбу отбраковывают или вводят поправки.

Для определения реального объема мерной колбы необходимо учитывать, что плотность воды меняется с температурой, а также вес воды, налитой в колбу, определяется в воздухе, а не в пустоте. Вместимость мерной колбы (до 100 мл) проверяют путем взвешивания на аналитических весах дистиллированной воды, вмещаемой колбой. Для этого сначала взвешивают пустую, предварительно тщательно вымытую и высушенную колбу. Затем заполняют колбу до метки дистиллированной водой, имеющей температуру окружающего воздуха, и после этого вновь взвешивают. Разность между массой колбы, заполненной водой, и массой пустой колбы показывает массу воды, вмещаемой колбой при данной температуре. Для пересчета вместимости колбы на стандартную температуру необходимо учесть, что плотность воды изменяется при изменении температуры. Определив вместимость сосуда при температуре эксперимента, надо еще рассчитать вместимость этого сосуда при температуре +20°С.

Поправка на изменение плотности воды. В большинстве случаев температура лаборатории не равна +20°С, и калибрование приходится проводить при другой температуре. Для того чтобы вычислить емкость сосуда при температуре эксперимента, надо знать плотность воды при этой температуре. Разделив массу воды на ее плотность (табл. 7), можно найти объем воды при температуре эксперимента.

Таблица 7

Плотность воды ρ при разных температурах T

$T, ^\circ\text{C}$	15	16	17	18	19	20
$\rho, \text{г/мл}$	0,99913	0,99897	0,99880	0,99862	0,99843	0,99823
$T, ^\circ\text{C}$	21	22	23	24	25	26
$\rho, \text{г/мл}$	0,99802	0,99780	0,99757	0,99733	0,99708	0,99682

Поправка на взвешивание в воздухе. Поскольку истинный литр представляет собой объем 1 кг химически чистой воды, взвешенный в безвоздушном пространстве, то вводят поправку на потерю веса

тела, взвешенного в воздухе. По закону Архимеда при взвешивании в воздухе тело теряет в весе столько, сколько весит объем вытесненного им воздуха.

Пример. 100.0000 г воды при взвешивании в воздухе теряет в весе столько, сколько весит объем, вытесненного им воздуха. 100.0000 г воды вытесняют 100 мл воздуха. 1 мл воздуха весит 0.001205 г при температуре 20 °С и нормальном атмосферном давлении. Следовательно, 100.0000 г воды теряют в весе 0.1205 г.

Поправка на расширение стекла. Необходимо знать коэффициент расширения материала, из которого сделан сосуд. В среднем коэффициент кубического расширения стекла можно принять равным 0.000025 на 1°С. Вместимость стеклянного сосуда при температуре плюс 20°С рассчитывают по его вместимости при других температурах по формуле:

$$V_{20} = V_t + 0.000025V_t \cdot (20 - t),$$

где V_{20} — объем колбы при 20°С, мл;

V_t — объем колбы при t °С, мл.

Пример. Литровая мерная колба наполнена водой до метки при +22°С (температура в лаборатории), и вес воды в колбе равен 998.00 г. Тогда масса воды (m_1 , г) приблизительно равна:

$$m_1 = 998.00 + 0.001205 \cdot 1000 = 998.00 + 1.205 = 999.205$$

Плотность воды при +22°С равна 0.99780 г/мл. Следовательно, объем воды и емкость колбы при 22°С (V_{22} , мл) равны:

$$V_{22} = 999.205 / 0.99780 = 1001.408$$

Вместимость колбы при 20°С (V_{20} , мл) равна:

$$V_{20} = 1001.408 + (0.000025 \cdot (20 - 22) \cdot 1001.408) = 1001.358$$

Для мерных колб вместимостью 1000 мл второго класса точности допуск составляет 0.8 мл. Расхождение реального и номинального объема мерной колбы составляет 1.358 мл, что превышает допуск для мерных колб второго класса точности. Поэтому данная колба должна быть отбракована либо ее объем должен быть исправлен.

Следует отметить, что поправка, учитывающая расширение стекла колбы при увеличении температуры эксперимента, мала. Поэтому на практике ее не всегда учитывают.

Выполнение работы

Предварительно тщательно очищенную и высушенную при комнатной температуре мерную колбу (выдается преподавателем) номинальной вместимостью 100 мл 2 класса взвешивают на аналитических весах. Заполняют колбу до метки дистиллированной водой, имеющей температуру окружающего воздуха. Если на горлышке колбы остались капли воды, то их аккуратно удаляют фильтровальной бумагой. Колбу, заполненную водой, взвешивают. Затем, пипеткой на 5 мл либо 10 мл отбирают аликвотную порцию раствора, вновь доводят до метки дистиллированной водой и взвешивают. Повторяют операцию 10 раз. Проводят статистическую обработку полученных результатов.

Измеряют температуру дистиллированной воды с помощью термометра. Затем рассчитывают поправки на изменение плотности воды при изменении температуры, на взвешивание в воздухе и на расширение стекла. Находят расхождение реального и номинального объемов колбы и сравнивают его с допуском (0.20 мл).

2. ОБЩАЯ СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Гравиметрический анализ основан на измерении массы вещества известного состава, химически связанного с определяемым компонентом (аналитом). Как правило, гравиметрический анализ включает следующие этапы:

1. Подготовка раствора пробы (при анализе твердофазных проб их предварительный перевод в раствор, разбавление пробы, добавление вспомогательных реагентов для создания требуемой кислотности и ионной силы).
2. Осаждение—перевод аналита в малорастворимое соединение (форма осаждения) при добавлении к раствору пробы специального реагента (осадителя).
3. Старение (созревание) осадка—выдерживание и нагревание осадка под маточным раствором (раствор, из которого проводится осаждение) с целью укрупнения частиц кристаллического осадка и освобождения его от сорбированных примесей.
4. Фильтрация—перенос формы осаждения из маточного раствора на фильтр.
5. Промывание осадка на фильтре дистиллированной водой (для кристаллических осадков) или раствором летучего электролита (для аморфных осадков).
6. Высушивание или прокаливание осадка до постоянной массы в тиглях.
7. Взвешивание осадка известного химического состава (форма взвешивания или гравиметрическая форма).
8. Расчет массы аналита в пробе на основании стехиометрии химической реакции.

Расчет результатов по данным гравиметрического анализа производится следующим образом:

$$m(X) = m(X_n A_m) \frac{M_r(X)_n}{M_r(X_n A_m)},$$

где $m(X)$ — масса аналита, г;

$m(X_n A_m)$ — масса формы взвешивания, г;

$M_r(X)$ — молярная масса аналита, г/моль;

$M_r(X_n A_m)$ — молярная масса формы взвешивания, г/моль.

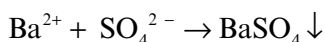
Отношение называется гравиметрическим фактором:

$$\frac{M_r(X)_n}{M_r(X_n A_m)} = F.$$

Работа 2. Гравиметрическое определение содержания сульфат-ионов в водах

Сульфаты являются постоянно присутствующими ионами поверхностных вод, в которые они поступают главным образом за счет процессов химического выветривания, растворения и окисления серосодержащих минералов. Значительные количества сульфатов поступают в водные объекты в процессе отмирания организмов и окисления веществ растительного и животного происхождения, а также с промышленными и бытовыми сточными водами. В маломинерализованных водах сульфаты находятся преимущественно в ионной форме. Повышенное содержание сульфатов ухудшает органолептические свойства воды.

Для определения массовой концентрации сульфатов в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод находят применение гравиметрический метод анализа, основанный на реакции образования осадка сульфата бария:



Проведение анализа

Перед началом выполнения анализа необходимо довести тигли до «постоянной массы». Полученные 3 тигля, моют, ополаскивают дистиллированной водой, сушат на воздухе, далее их помещают в муфельную печь, нагретую до $(850 \pm 50)^\circ\text{C}$, и прокаливают в течение 20 минут, вынимают, помещают в эксикатор, содержащий осушитель, и выдерживают в нём до тех пор, пока температура тиглей не сравняется с комнатной (обычно это 30–40 мин). Тигли взвешивают на аналитических весах и ставят в муфельную печь для повторного прокаливания. Время охлаждения тиглей должно быть постоянным во всех взвешиваниях. Масса

тиглей считается «постоянной», если массы в двух последующих взвешиваниях будут отличаться не более чем на 0.0002 г.

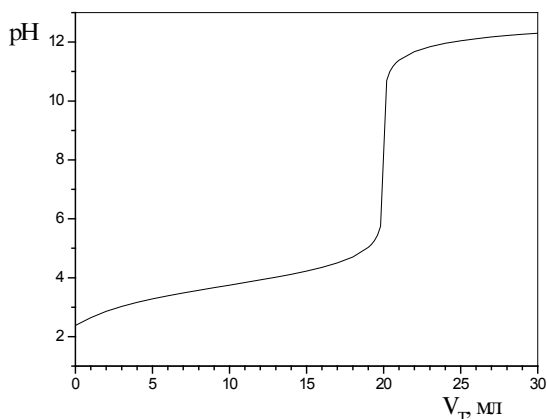


Рис. 10. Кривая титрования 0.1 моль/л раствора HCOOH 0.1 моль/л раствором NaOH .

Три аликвоты пробы по 10–25 мл помещают в три стакана, в которые предварительно опущены стеклянные палочки с резиновыми наконечниками (палочки опускают стеклянным концом в стаканы и не вынимают до операции фильтрования). В каждый стакан с помощью мерного цилиндра добавляют 100 мл дистиллированной воды и по 10 мл 2 моль/л раствора соляной кислоты и нагревают почти до кипения. Осаждение проводят в кислой среде, чтобы обеспечить селективное выделение сульфата.

Рассчитывают необходимый для осаждения сульфат-ионов объём 10% раствора хлорида бария, исходя из предположения, что содержание сульфат-ионов в аликвоте не превышает 500 мг. Рассчитанный объём раствора хлорида бария отбирают с помощью мерного цилиндра и смешивают с 100 мл дистиллированной воды в термостойкой колбе, перемешивают полученный раствор и нагревают почти до кипения. Затем медленно, небольшими порциями при постоянном перемешивании добавляют горячий раствор хлорида бария к горячему раствору аналита, стараясь не касаться палочкой стенок стакана.

Пробы оставляют на два часа для созревания осадка при слабом нагревании до полного просветления раствора над осадком. Раствор с осадком можно оставить на ночь (без нагревания).

Перед фильтрованием осадка следует проверить полноту осаждения сульфат-ионов. Для этого к прозрачному раствору над осадком осторожно добавляют несколько капель раствора хлорида бария. Если раствор остаётся прозрачным, можно приступить к операции фильтрования. Если раствор мутнеет, то добавляют 1 мл раствора осадителя, перемешивают, нагревают и спустя 1 ч вновь проверяют полноту осаждения BaSO_4 .

Прозрачный раствор отфильтровывают через плотный беззольный фильтр («синяя лента»), а осадок промывают 4 раза декантацией холодной дистиллированной водой порциями по 20 мл (рис. 9). Затем осадок сульфата бария количественно переносят на фильтр. Частицы осадка, плотно приставшие к стенкам и дну стакана, снимают при помощи кусочка беззольного фильтра и стеклянной палочки, которую также протирают фрагментом фильтра и помещают в стакан резиновым наконечником вниз. Фрагменты фильтра с частицами осадка присоединяют к основной массе осадка на фильтре. Осадок на фильтре промывают ещё 3–4 раза дистиллированной водой. Промывание продолжают до отрицательной качественной реакции промывных вод на хлорид-ион (проба с раствором нитрата серебра). 1–2 капли из последней порции фильтрата помещают в пробирку и добавляют 2 капли раствора нитрата серебра. Если раствор не мутнеет — можно считать, что промывание закончено.



Рис. 9. Техника фильтрования.

Фильтр на воронке подсушивают до слегка влажного состояния в сушильном шкафу при температуре 110 °С, затем плотно сворачивают и помещают в фарфоровый тигель, предварительно доведенный до постоянной массы. Фильтр с осадком в тигле осторожно озоляют в открытой муфельной печи, нагретой до 400 °С, не позволяя фильтру вспыхнуть. Далее тигли переносят в муфельную печь, нагретую до $(850 \pm 50)^\circ\text{C}$, и прокаливают в течение 20 минут. Прокалённые тигли с осадком помещают в эксикатор и выдерживают в нём до тех пор, пока температура тиглей не сравняется с комнатной. Время охлаждения тиглей с осадком должно быть равно времени охлаждения тиглей без осадка.

Тигли с осадком взвешивают на аналитических весах и повторяют операцию прокаливания до тех пор, пока масса тиглей с осадком при двух последующих взвешиваниях будет отличаться не более чем на 0.0002 г. Рассчитывают массу сульфата бария, как разности массы тигля с осадком и массы тигля без осадка, и массовую концентрацию сульфат-ионов в пробе. За результат определения массовой концентрации сульфат-ионов (мг/л) в пробе воды принимают среднее значение.

3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Титриметрические методы анализа основаны на измерении объема стандартного раствора, израсходованного на реакцию с аналитом. Стандартный раствор добавляют в количестве, химически эквивалентном количеству реагирующего с ним аналита.

Титриметрические методы по способу выполнения операций разделяют на четыре группы.

1. Способ прямого титрования состоит в непосредственном титровании раствора аналита стандартным раствором титранта.
2. Способ реверсивного титрования состоит в титровании стандартного рабочего раствора раствором аналита.
3. Способ обратного титрования основан на использовании двух стандартных растворов. К раствору аналита добавляют в избытке точно измеренный объем первого стандартного раствора. Затем непрореагировавший избыток первого стандартного раствора оттитровывают вторым стандартным раствором.
4. Способ титрования заместителя состоит в титровании продукта реакции аналита с избытком какого-либо реагента стандартным раствором титранта.

Кроме того, титриметрические методы анализа классифицируют по типам химических реакций, которые лежат в основе определения: кислотно-основное, комплексометрическое (частный случай—комплексометрическое), окислительно-восстановительное и осадительное титрование.

Расчет результатов по данным титриметрических методов анализа основан на законе эквивалентов. Эквивалент—условная или реальная частица, которая может присоединять или отдавать один протон или один электрон в кислотно-основных реакциях и окислительно-восстановительных реакциях соответственно.

В кислотно-основной и окислительно-восстановительной титриметрии для выражения концентрации веществ используют молярную концентрацию эквивалента ($C_X(f)$, моль-экв/л):

$$C_x(f) = \frac{m_x}{VM_r(X)f},$$

где m_x — масса вещества X, г;

V — объём раствора, л;

$M_r(X)$ — молярная масса вещества X, г/моль;

f — фактор эквивалентности.

Фактор эквивалентности f показывает, какая доля условной или реальной частицы эквивалентна одному протону в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции ($f=1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5, 1/6$ и т.д.). Расчет результатов титрования зависит от способа титрования.

$$\text{прямое: } n_x = n_T, C_x V_x = C_T V_T$$

$$\text{реверсивное: } n_x = n_{CT1}, C_{T1} V_{T1} = C_x V_x$$

$$\text{обратное: } n_x = n_{CT1} - n_{CT2}, C_x V_x = C_{T1} V_{T1} - C_{T2} V_{T2}$$

$$\text{заместителя: } n_x = n_3 = n_T, C_x V_x = C_T V_T$$

$n_{x, T, 3, CT1, CT2}$ — количество эквивалента аналита, титранта, заместителя, 1-го и 2-го стандартных веществ, моль-экв,

$C_{x, T, 3, CT1, CT2}$ — концентрация эквивалента аналита, титранта, заместителя, 1-го и 2-го стандартных веществ, моль-экв/л,

$V_{x, T, 3, CT1, CT2}$ — объём раствора аналита, титранта, заместителя, 1-го и 2-го стандартных веществ, моль-экв/л.

3.1. Метод кислотно-основного титрования

К методу кислотно-основного титрования относятся методы, основанные на реакции:



Метод используют для определения содержания веществ, обладающих кислотными или основными свойствами. В качестве стандартных растворов титрантов используют растворы сильных оснований или кислот, например, растворы гидроксида натрия или соляной кислоты. Изменение pH при кислотно-основном титровании описывается кривой титрования, построенной в координатах pH — объём раствора титранта (или степень оттитрованности).

Рассмотрим построение кривой титрования слабой одноосновной кислоты (НА) раствором сильного основания (NaOH).

Введём понятие степени оттитрованности F :

$$F = \frac{C_T \cdot V_T}{C_0 \cdot V_0}$$

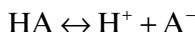
где C_T —молярная концентрация раствора гидроксида натрия (моль/л);

V_T —добавленный объём раствора титранта—гидроксида натрия (л);

C_0 —молярная концентрация раствора кислоты НА (моль/л);

V_0 —объём аликвоты раствора кислоты НА (л).

При $F=0$ значение рН раствора обусловлено диссоциацией слабой кислоты:



Для НА записываем концентрационную константу диссоциации:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Если принять $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$: $[\text{H}^+]^2 = K_a \cdot [\text{HA}]$

$$\text{pH} = -\lg(\sqrt{K_a[\text{HA}]}) = -\lg\left(\sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a C_0} - \frac{K_a}{2}\right) \approx -\lg(\sqrt{K_a C_0})$$

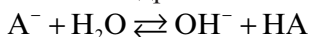
При $0 < F < 1$ образуется буферный раствор, состоящий из слабой кислоты НА и её соли NaA. Концентрации кислоты НА и соли NaA при заданном V_T равны:

$$C_{\text{HA}} = \frac{C_0 V_0 - C_T V_T}{V_0 + V_T} \quad C_{\text{NaA}} = \frac{C_T V_T}{V_0 + V_T}$$

рН в этом случае рассчитывается по формуле:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \approx \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{NaA}}} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_0 V_0 - C_T V_T}{C_T V_T}$$

При $F=1$ (точка эквивалентности) в растворе в макроконцентрации присутствует лишь продукт реакции—соль NaA. рН системы в этом случае определяется ее гидролизом:



Запишем выражение для константы гидролиза:

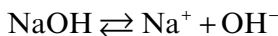
$$K_r = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{A}^-]}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_r[\text{A}^-]} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a}[\text{A}^-]} \approx \sqrt{\frac{K_w}{K_a}C_{\text{NaA}}}$$

Тогда:

$$\text{pH} \approx 14 + \sqrt{\frac{K_w C_T V_T}{K_a (V_0 + V_T)}}$$

При $F > 1$ значение pH раствора обусловлено диссоциацией сильного основания — титранта:



$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg C_{\text{NaOH}}$$

где

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{C_T V_T - C_0 V_0}{V_0 + V_T}$$

Типичная кривая титрования одноосновной слабой кислоты сильным основанием представлена на рис. 10. Зависимость имеет S-образный вид с минимальным наклоном в максимуме буферной емкости системы (буферная область). Далее наблюдается резкое изменение pH (скачок титрования) вблизи точки эквивалентности, постепенно затухающее при значительных избытках титранта. Точка эквивалентности находится в щелочной среде.

Приведенный алгоритм построения кривых кислотно-основного титрования вполне пригоден для описания простых случаев титрования. Однако он неприменим в следующих случаях:

1. При титровании сильно разбавленных систем.
2. При использовании очень слабых кислот и оснований.
3. При титровании многоосновных кислот (либо смесей кислот) с мало отличающимися ступенчатыми константами кислотно-сти.

В вышеперечисленных случаях кривые кислотно-основного титрования строят с использованием общего уравнения. Рассмотрим этот подход на примере титрования слабой трехосновной кислоты щелочью.

Запишем уравнение электронейтральности:

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] &= [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{A}^-] + 2[\text{HA}^{2-}] + 3[\text{A}^{3-}] = \\
 &= \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + [\text{A}^{3-}] \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 K_3} + 2 \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + 3 \right)
 \end{aligned}$$

Запишем уравнение материального баланса по титруемому веществу:

$$\begin{aligned}
 \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_T} &= [\text{H}_3\text{A}] + [\text{H}_2\text{A}^-] + [\text{HA}^{2-}] + [\text{A}^{3-}] = \\
 &= [\text{A}^{3-}] \left(\frac{[\text{H}^+]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + 1 \right)
 \end{aligned}$$

Выразим $[\text{A}^{3-}]$:
$$[\text{A}^{3-}] = \frac{\frac{C_0 V_0}{V_0 + V_T}}{\frac{[\text{H}^+]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + 1}$$

После подстановки в уравнение электронейтральности получаем:

$$[\text{H}^+] + \frac{C_T V_T}{V_0 + V_T} = \frac{[\text{H}^+]}{K_w} + \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_T} \cdot \frac{\frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 K_3} + 2 \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + 3}{\frac{[\text{H}^+]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + 1}$$

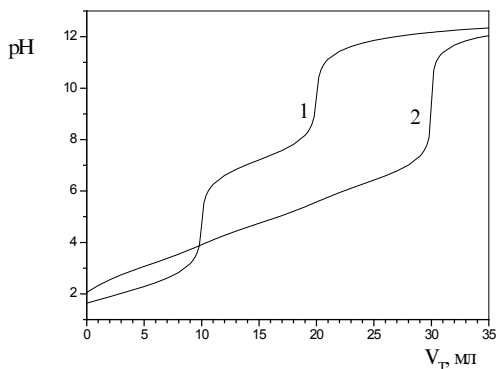


Рис. 11. Кривые титрования 0.1 моль/л растворов фосфорной кислоты (1) и лимонной кислоты (2) 0.1 моль/л раствором NaOH.

Это уравнение выведено без каких-либо допущений и описывает ход кривой титрования во всем диапазоне объемов титранта для любых трехосновных кислот. Оно решается значительно легче, если задаваться значениями $[H^+]$ и находить соответствующие им объемы титранта V_T . При желании по предложенному алгоритму можно построить кривые для любых случаев кислотно-основного титрования (рис. 11). Построение кривых кислотно-основного титрования позволяет по заданной погрешности определения оценить величину скачка титрования, а значит, и корректно выбрать титрант и индикатор.

Работа 3. Определение содержания кислоты или основания методом кислотно-основного титрования

Анализируемый раствор доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе объемом 100–250 мл и тщательно перемешивают. В зависимости от выданной задачи в качестве титранта используют раствор щелочи (NaOH) или кислоты (HCl).

Приготовление титрованных растворов кислот и щелочей

Растворы кислот и щелочей готовят путём разбавления дистиллированной водой более концентрированных растворов. Для приготовления растворов кислоты или щёлочи с приблизительной молярной концентрацией эквивалента равной 0.1 моль/л, предварительно рассчитывают, какой объём кислоты или щёлочи, массовая концентрация и плотность которых известны (приложения 1 и 2), необходимо отобрать, чтобы приготовить 500 мл раствора с заданной концентрацией. Рассчитанный объём отбирают с помощью мерного цилиндра и переносят в колбу объемом 500/700 мл. Туда же с помощью мерного цилиндра добавляют необходимый объём дистиллированной воды. Полученный раствор тщательно перемешивают.

Стандартизация приготовленного раствора титранта, т.е. установление его точной молярной концентрации эквивалента, заключается в титровании известного количества (навески) первичного стандартного вещества, взвешенного с точностью 0.0001 г, приготовленным раствором титранта. В качестве первичных стандартных веществ для установления точной концентрации кислоты используют карбонат натрия, а для щёлочи — дигидрат щавелевой кислоты, бифталат калия, битартрат калия и некоторые другие соединения. Величина навески первичного стандартного вещества ($m_{\text{расч}}$) выбирается таким образом,

чтобы на ее титрование расходовался объем раствора титранта, составляющий не менее 2/3 вместимости используемой бюретки.

Стандартизация раствора кислоты

Карбонат натрия Na_2CO_3 , $M_r = 105.99$ г/моль ($f=1$ или $f=1/2$).

Рассчитывают навеску карбоната натрия ($m_{\text{расч}}$), чтобы на ее титрование пошло не менее 2/3 вместимости бюретки 0.1 М раствора соляной кислоты. На аналитических весах методом отсыпания в колбы для титрования взвешивают навеску карбоната натрия с точностью до 0.0001 г, стараясь при этом попасть в интервал $(0.9 \div 1.1)m_{\text{расч}}$. Навеску растворяют в ≈ 30 мл дистиллированной воды, добавляют 3 капли раствора метилового-оранжевого ($f=1/2$) или раствора фенолфталеина ($f=1$) и титруют стандартизируемым раствором кислоты до перехода окраски в светло-оранжевую или бесцветную, соответственно.

По результатам параллельных титрований рассчитывают точное значение молярной концентрации эквивалента раствора кислоты. Если расхождение между максимальным и минимальным значениями концентрации не превосходит 1%, рассчитывают среднее значение концентрации с точностью до трех значащих цифр. При большем расхождении повторно проводят три параллельных определения концентрации.

Стандартизация раствора щёлочи

Щавелевая кислота, дигидрат $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 126.06$ г/моль ($f=1/2$);

Бифталат калия $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, $M_r = 204.23$ г/моль ($f=1$);

Рассчитывают навеску первичного стандартного вещества ($m_{\text{расч}}$), чтобы на его титрование пошло не менее 2/3 вместимости бюретки 0.1 М раствора гидроксида натрия. На аналитических весах методом отсыпания в колбы для титрования взвешивают навеску выбранного первичного стандартного вещества с точностью до 0.0001 г, стараясь при этом попасть в интервал $(0.9 \div 1.1)m_{\text{расч}}$. Навеску растворяют в ≈ 30 мл дистиллированной воды, добавляют 3 капли раствора фенолфталеина и титруют стандартизируемым раствором щёлочи до появления исчезающей розовой окраски. По результатам первого титрования определяют оптимальную массу навески и повторяют эксперимент для получения результатов серии параллельных измерений.

По результатам параллельных титрований рассчитывают точное значение молярной концентрации эквивалента раствора щелочи. Если расхождение между максимальным и минимальным значениями концентрации не превышает 1%, рассчитывают среднее значение концентрации с точностью до трех значащих цифр. При большем расхождении повторно проводят три параллельных определения концентрации.

Проведение анализа

В колбу для титрования отбирают аликвоту анализируемого раствора кислоты (основания) объемом 10–25 мл, добавляют 3 капли соответствующего индикатора (табл. 8). Исследуемый раствор титруют раствором кислоты или щёлочи известной концентрации до изменения окраски индикатора. По результатам первого титрования определяют оптимальный объем аликвоты и повторяют эксперимент для получения результатов серии параллельных измерений. По результатам трёх сходящихся параллельных определений рассчитывают содержание кислоты (основания) в объёме мерной колбы (в граммах) и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

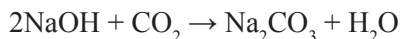
Таблица 8

Интервалы перехода окраски рН индикаторов.

Индикатор	Окраска		рН
	кислотной формы	основной формы	
Метиловый оранжевый	красная	жёлтая	3.1÷4.4
Метиловый красный	красная	жёлтая	4.4÷6.2
Фенолфталеин	бесцветная	малиновая	8.2÷10.0

Работа 4. Определение содержания гидроксида натрия и карбоната натрия при их совместном присутствии

Гидроксид натрия на воздухе поглощает диоксид углерода и частично превращается в карбонат:



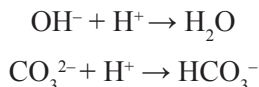
Поэтому гидроксид натрия, как в твердом состоянии, так и в растворе, содержит примеси карбоната натрия. Определение содержа-

ния гидроксида и карбоната натрия в смеси можно провести двумя способами:

- 1) фиксированием двух точек эквивалентности;
- 2) с применением осаждения карбонат-ионов.

Способ фиксирования двух точек эквивалентности

При титровании смеси гидроксида и карбоната натрия раствором кислоты вначале нейтрализуется вся щелочь, при этом одновременно карбонат-ионы переходят в гидрокарбонат-ионы:



Поэтому первая точка эквивалентности характеризуется присутствием в растворе ионов HCO_3^- ($\text{pH} = 8.3$) и фиксируется с помощью фенолфталеина. Таким образом, V_1 —объем кислоты, пошедший на нейтрализацию щёлочи и перевода карбонат- в гидрокарбонат-ионы.

При дальнейшем титровании гидрокарбонат-ионы полностью нейтрализуются кислотой:



Вторая точка эквивалентности характеризуется присутствием в растворе H_2CO_3 ($\text{pH} = 3.8$) и фиксируется с помощью метилового оранжевого. В этом случае V_2 —объем кислоты, пошедший на нейтрализацию щёлочи и перевода карбонат-ионов в угольную кислоту. Объем, израсходованный на титрование Na_2CO_3 , равен $2(V_2 - V_1)$. Объем, израсходованный на титрование щелочи, можно найти по разности $2V_1 - V_2$ (при равенстве аликвот).

Рассмотренный способ определения характеризуется невысокой точностью, в первую очередь связанной с фиксированием первой точки эквивалентности. Процесс поглощения углекислоты из воздуха оказывает заметное влияние на pH раствора в слабощелочной среде ($\text{pH} 7-8$), то есть в области первого скачка титрования.

Для повышения точности анализа рекомендуется:

1. Анализируемый раствор разбавлять прокипяченной водой, не содержащей CO_2 (можно использовать свежую дистиллированную воду);
2. Аликвоту пробы отбирать быстро и сразу же титровать;
3. Избегать сильного перемешивания раствора, способствующе-

- го поглощению CO_2 ;
4. При титровании с фенолфталеином кислоту добавлять осторожно, в конце титрования по каплям, чтобы вместо гидрокарбоната не получилась угольная кислота;
 5. Фенолфталеин добавлять в избытке (6–8 капель), чтобы исключить обесцвечивание индикатора под действием CO_2 .

Проведение анализа

Анализируемый раствор, содержащий смесь NaOH и Na_2CO_3 , доводят до метки дистиллированной водой в колбе объемом 100–250 мл. В колбу для титрования отбирают аликвоту 10–25 мл полученного раствора, прибавляют 6 капель раствора фенолфталеина и быстро титруют стандартным раствором соляной кислоты до обесцвечивания малинового раствора от одной капли титранта (V_1).

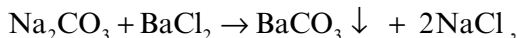
Затем прибавляют 2 капли раствора метилового оранжевого и продолжают титрование до перехода окраски из желтой в красно-оранжевую (V_2).

Проводят три параллельных определения. По данным титрования вычисляют средние значения содержания гидроксида натрия и карбоната натрия в анализируемом растворе (в граммах) и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

Способ с применением осаждения карбонат-ионов

При титровании смеси гидроксида и карбоната натрия кислотой в присутствии метилового оранжевого, устанавливают объем кислоты, эквивалентный содержанию обоих компонентов.

Если анализируемый раствор обработать небольшим избытком хлорида бария, карбонат-ион осаждается:



а оставшуюся в растворе щелочь можно оттитровать кислотой, не отфильтровывая осадка BaCO_3 . При этом нельзя использовать индикаторы, имеющие интервал перехода окраски при $\text{pH} < 7$, так как если заканчивать титрование в кислой среде, не только нейтрализуется щелочь, но и растворяется карбонат бария. Поэтому в качестве индикатора необходимо использовать фенолфталеин.

Проведение анализа

Анализируемый раствор, содержащий смесь NaOH и Na_2CO_3 , до-

водят до метки предварительно прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой в колбе вместимостью 100–250 мл. Аликвоту 10–25 мл анализируемого раствора помещают в колбу для титрования, прибавляют 3 капли раствора метилового оранжевого и титруют раствором кислоты до перехода окраски из желтой в оранжевую.

Вновь отбирают аликвоту 10–25 мл анализируемого раствора, прибавляют к ней 10 мл 10% раствора хлорида бария, 3 капли раствора фенолфталеина и, не фильтруя, сразу же титруют раствором кислоты до исчезновения малиновой окраски.

Проводят три параллельных определения. По данным титрования вычисляют содержание гидроксида натрия и карбоната натрия в анализируемом растворе в граммах и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

Аналогичным образом проводится определение содержания карбоната натрия и гидрокарбоната натрия при их совместном присутствии.

Работа 5. Определения содержания фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия при совместном присутствии

Фосфорная кислота является трехосновной. Отношение констант ее диссоциации K_{a1} : K_{a2} и K_{a2} : K_{a3} больше 10^4 , поэтому теоретически можно оттитровать каждую из трех форм существования фосфорной кислоты (H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}). Но так как значение константы диссоциации по третьей ступени ($K_{a3} = 4,68 \cdot 10^{-13}$) меньше 10^{-7} , то на практике можно оттитровать только формы H_3PO_4 и $H_2PO_4^-$, применяя в качестве индикаторов метиловый оранжевый и фенолфталеин соответственно.

Проведение анализа

Бюретку заполняют стандартным 0.1 моль/л раствором гидроксида натрия. Полученный в мерной колбе анализируемый раствор, содержащий фосфорную кислоту и дигидрофосфат натрия, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Для титрования H_3PO_4 до $H_2PO_4^-$ отбирают мерной пипеткой 10–25 мл анализируемого раствора в колбу для титрования, добавляют по 3 капли раствора метилового оранжевого и титруют раствором гидроксида натрия до изменения окраски раствора из красной в жел-

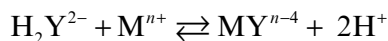
тую (не оранжевую). По результатам титрования рассчитывают содержание фосфорной кислоты в пробе (в граммах).

Для титрования H_2PO_4^- отбирают мерной пипеткой 10–25 мл анализируемого раствора в колбы для титрования, добавляют по 3 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до изменения окраски раствора из бесцветной в слабо-розовую. По результатам первого и второго титрования находят объем гидроксида натрия, пошедший на титрования дигидрофосфата калия, и рассчитывают содержание дигидрофосфата калия в пробе (в граммах).

Проводят три параллельных определения H_3PO_4 до H_2PO_4^- и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

3.2. Метод комплексометрического титрования

Метод основан на использовании в качестве титрантов полиаминополикарбоновых кислот. Комплексонами называются полидентатные лиганды, содержащие в своем составе иминодиуксусные $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ или подобные группировки. Наиболее распространенным титрантом этого класса является динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (трилон Б), взаимодействующая с ионами металла M^{n+} в соотношении 1:1:



При этом в зависимости от pH раствора титрант преимущественно находится в формах:

pH	<1.9	1.9–2.7	2.7–6.2	6.2–10.3	>10.3
форма	H_4Y	H_3Y^-	H_2Y^{2-}	HY^{3-}	Y^{4-}

Ход комплексометрического титрования описывается кривой титрования, построенной в координатах $pM = -\lg[M]$ как функция от объема раствора титранта.

Рассмотрим построение кривой комплексометрического титрования. Степень оттитрованности F в данном случае:

$$F = \frac{C_T \cdot V_T}{C_M \cdot V_M},$$

где C_T —молярная концентрация раствора титранта (моль/л);

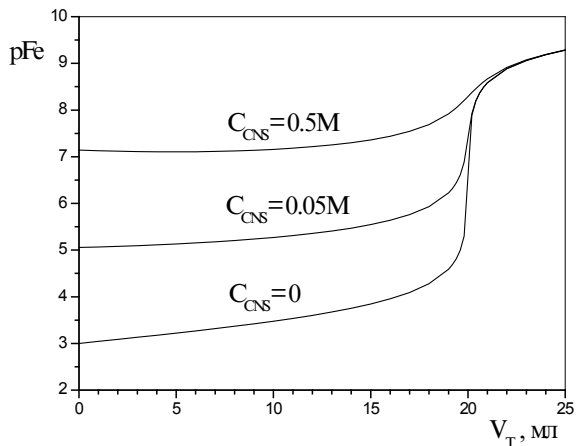


Рис. 12. Кривые титрования 0.001 моль/л раствора $Fe(III)$ 0.001 моль/л раствором Na_2H_2Y в присутствии роданид-ионов ($pH = 1.7$).

V_T — добавленный объём раствора титранта (л);

C_M — молярная концентрация раствора ионов металла (моль/л);

V_M — объём аликвоты раствора ионов металла (л).

При $F=0$ в растворе могут присутствовать ионы металла или ионы металла, находящиеся в форме аквакомплексов или комплексов с компонентами буферного раствора (с аммиаком или другими лигандами) присутствовавших в растворе изначально. Поэтому

$$pM = -\lg \alpha_M \cdot C_M^0$$

где α_M — доля формы M^{n+} ; C_M^0 — начальная концентрация раствора ионов металла.

При $0 < F < 1$ ход кривой титрования описывается исходя из предположения, что трилонатные комплексы достаточно прочны и их диссоциацией в присутствии избытка ионов металла можно пренебречь:

$$pM = -\lg(\alpha_M \cdot C_M)$$

$$C_M = \frac{C_M^0 V_M - C_T V_T}{V_M + V_T}$$

В точке эквивалентности ($F=1$) в макроконцентрации присутствует единственная форма металла — его комплексонат. Ионы металла образуются только за счет его диссоциации.

Запишем концентрационную константу устойчивости β_{MY} :

$$\beta_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

При этом $[MY^{(n-4)+}] = \frac{C_M^0 V_M}{V_M + V_T}$; $[M^{n+}] = \alpha_M C_M$; $[Y^{4-}] = \alpha_Y C_T$.

$$\text{Тогда } \beta_{MY} = \frac{C_M^0 V_M}{(V_M + V_T) \alpha_M C_M \alpha_Y C_T}$$

Так как общая концентрация ионных форм металла (C_M) равна общей концентрации не связанных с металлом форм титранта (C_Y), уравнение может быть преобразовано следующим образом:

$$\begin{aligned} \beta_{MY} &= \frac{C_M^0 V_M}{(V_M + V_T) \alpha_M \alpha_Y C_M^2} = \\ &= \frac{C_M^0 V_M \alpha_M^2}{(V_M + V_T) \alpha_M \alpha_Y [M^{n+}]^2} = \frac{C_M^0 V_M \alpha_M}{(V_M + V_T) \alpha_Y [M^{n+}]^2} \end{aligned}$$

$$\text{Поэтому } [M^{n+}] = \sqrt{\frac{C_M^0 V_M \alpha_M}{(V_M + V_T) \alpha_Y \beta_{MY}}}$$

За точкой эквивалентности ($F > 1$) в растворе присутствует единственная макроформа металла — его комплексопат. Ионы металла образуются только за счет его диссоциации, которая сильно подавлена присутствующим в растворе избытком титранта:

$$C_Y = \frac{C_T V_T - C_M^0 V_M}{V_M + V_T}$$

$$\beta_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{C_M^0 V_M}{(V_M + V_T) [M^{n+}] \alpha_Y C_Y} = \frac{C_M^0 V_M}{[M^{n+}] \alpha_Y (C_T V_T - C_M^0 V_M)}$$

$$\text{Поэтому } [M^{n+}] = \frac{C_M^0 V_M}{\beta_{MY} \alpha_Y (C_T V_T - C_M^0 V_M)}$$

Выведенные формулы верны для всех практически значимых случаев комплексонометрического титрования. Предлагаемый алгоритм расчета справедлив при условии, что значение условной константы устойчивости больше 10^8 :

$$\beta_{MY}^{\text{усл}} = \frac{[MY^{(n-4)}]}{C_M C_Y} = \alpha_M \alpha_Y \beta_{MY}$$

Построение кривых комплексонометрического титрования (рис. 12) позволяет выбрать оптимальные условия определения тех или иных металлов: рН раствора пробы, необходимость использования постороннего комплексаната и его концентрацию. Оценив величину скачка титрования, можно корректно выбрать индикатор.

Наиболее значимым фактором при комплексонометрических определениях является правильный выбор рН. Принимая во внимание, что с практической точки зрения интерес представляют системы с $\beta_{MY}^{\text{усл}} \geq 10^8$, с использованием последнего выражения несложно оценить минимальное значение доли формы титранта α_Y и рассчитать соответствующее ему рН. При комплексонометрических определениях рН задается той или иной буферной системой, так как помимо всего прочего в ходе реакции ионов металлов с комплексом III выделяются ионы водорода.

Многие металлы склонны к образованию кинетически инертных гидроксокомплексов в нейтральных и слабощелочных средах. В таких случаях в состав буферного раствора вводят лиганд, конкурирующий с гидроксид-ионом, либо проводят определение в режиме обратного титрования. При этом к анализируемому раствору добавляют избыток титранта, постепенно повышают рН до оптимального значения, а после достижения равновесия избыток трилона Б оттитровывают стандартным раствором соли другого металла (обычно цинка или кальция).

Окраска большинства комплексонометрических металлоиндикаторов зависит и от рН раствора (табл. 9). Выбрав оптимальный состав буферного раствора, подбирают индикатор так, чтобы константа устойчивости его комплекса с металлом была несколько меньше, чем трилонатного комплекса металла в этих условиях.

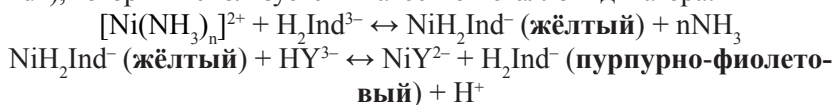
Таблица 9

рН интервалы перехода окраски металлоиндикаторов.

Индикатор	Изменение окраски MInd ↔ Ind	рН
Мурексид	жёлтая ↔ пурпурно-фиолетовая	8–12
Эриохром черный Т	винно-красная ↔ сине-голубая	8–10
Ксиленоловый оранжевый	розово-красная ↔ желтая	2–6

Работа 6. Комплексометрическое определение содержания ионов никеля (II)

В основе методики определения содержания ионов никеля (II) лежит реакция их взаимодействия с трилоном Б в среде аммиачно-хлоридного буферного раствора (pH=9). При этом в конечной точке титрования происходит разрушение окрашенного комплекса никеля с мурексидом (Ind⁻), который используется в качестве металлоиндикатора:



Приготовление аммиачного буферного раствора (pH = 9)

Рассчитывают необходимое количество хлорида аммония и 6 моль/л раствора аммиака для приготовления 100 мл аммиачного буферного раствора (pH = 9, концентрация аммиака в буферном растворе 0.5 моль/л).

На технических весах в химический стакан берут навеску хлорида аммония. Навеску растворяют в 30 мл дистиллированной воды, добавляют необходимый объем 6 моль/л раствор аммиака с помощью мерного цилиндра, после чего добавляют такое количество дистиллированной воды, чтобы суммарный объем буферного раствора составил 100 мл. Приготовленный раствор тщательно перемешивают стеклянной палочкой, опускают вкладыш магнитной мешалки и электроды рН-метра, доводят рН раствора до 9.0 добавляя по каплям растворы NaOH или HCl.

Стандартизация раствора трилона Б

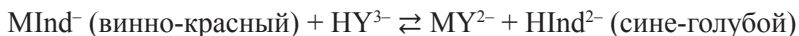
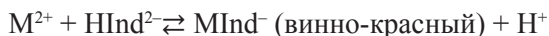
В колбу для титрования отбирают аликвоту стандартного раствора ацетата цинка, добавляют по 10 мл аммиачно-хлоридного буферного раствора (pH = 9,0). В каждую колбу добавляют на кончике шпателя эриохрома черного Т. Титруют раствор раствором Трилона Б до перехода окраски раствора из розовой через фиолетовую в сине-голубую. По результатам первого титрования определяют оптимальный объем аликвоты и повторяют эксперимент для получения результатов серии параллельных измерений. Если расхождение между максимальным и минимальным значениями концентрации не превосходит 1%, принимают полученный результат. При большем расхождении повторно проводят три параллельных определения концентрации.

Выполнение анализа

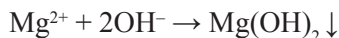
Анализируемый раствор доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе объемом 100–250 мл и тщательно перемешивают. Отбирают в колбу для титрования аликвоту анализируемого раствора 10–25 мл. В колбу добавляют на кончике шпателя мурексид. Раствор должен окраситься в жёлтый цвет, характерный для комплекса никеля с мурексидом. Если окраска раствора имеет оранжевый оттенок, то следует добавить по каплям раствор аммиака (1:1) до перехода окраски в жёлтую. Затем в колбу добавляют 15 мл аммиачно-хлоридного буферного раствора (pH=9) и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из жёлтой в пурпурно-фиолетовую окраску свободного мурексида. По результатам первого титрования определяют оптимальный объем аликвоты и повторяют эксперимент для получения результатов серии параллельных измерений. По результатам трёх параллельных определений рассчитывают содержание ионов никеля в объёме мерной колбы (в граммах) и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

Работа 7. Комплексометрическое определение ионов кальция (II) и магния (II) в смеси

Комплексометрическим методом можно определить содержание ионов кальция (II) и магния (II) по отдельности при их совместном присутствии в пробе. В первую очередь определяют суммарное содержание ионов кальция и магния (M^{2+}) при титровании раствором трилона Б в среде аммиачно-хлоридного буферного раствора (pH = 10). При этом в конечной точке титрования происходит разрушение окрашенных комплексов кальция и магния с эриохромом черным Т ($HInd^{2-}$), который используется в качестве металлоиндикатора:



Затем определяют содержание ионов кальция, титруя вторую порцию пробы в сильнощелочной среде (pH > 12) синдикатором мурексидом (H_2Ind^{3-}). Ионы магния в этих условиях осаждаются в виде гидроксида ($PP_{Mg(OH)_2} = 6 \cdot 10^{-10}$) и с титрантом не взаимодействуют:



CaH_2Ind^- (красный) + $\text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-} + \text{H}_2\text{Ind}^{3-}$ (пурпурно-фиолетовый)

Суммарное содержание ионов кальция и магния определяет общую жесткость воды. Её характеризуют молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния и выражают в ммоль/л. Определение проводят прямым титрованием пробы стандартным раствором комплексона (III) в слабощелочной среде в присутствии металлоиндикатора эриохрома чёрного Т. Различают временную и постоянную жёсткость воды. Первая определяется наличием в воде гидрокарбонатов кальция и магния (при кипячении они выпадают в осадок в виде соответствующих карбонатов), вторая — наличием сульфатов магния и кальция.

Приготовление аммиачного буферного раствора (pH = 10)

Рассчитывают необходимое количество хлорида аммония и 6 моль/л раствора аммиака для приготовления 50 мл аммиачного буферного раствора (pH = 10, концентрация аммиака в буферном растворе 0,55 моль/л).

На технических весах в химический стакан берут навеску хлорида аммония. Навеску растворяют в 30 мл дистиллированной воды, добавляют необходимый объем 6 моль/л раствор аммиака с помощью мерного цилиндра, после чего добавляют такое количество дистиллированной воды, чтобы суммарный объем буферного раствора составил 100 мл. Приготовленный раствор тщательно перемешивают стеклянной палочкой, опускают вкладыш магнитной мешалки и электроды pH-метра, доводят pH раствора до 10,0 добавляя по каплям растворы NaOH или HCl.

Проведение анализа

Титрование рекомендуется проводить в присутствии раствора сравнения. Для его приготовления к 40 мл дистиллированной воды добавляют 10 мл аммиачно-хлоридного буферного раствора и 0.03 г (на кончике шпателя) эриохрома чёрного Т. Раствор приобретает синне-голубой цвет и может быть использован в качестве раствора сравнения при титровании раствора задачи.

Анализируемый раствор, содержащий смесь ионов кальция и магния, разбавляют до метки дистиллированной водой в колбе объемом 100–250 мл и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования отбирают аликвотную пробу 10–25 мл, разбавляют дистиллированной водой до 40 мл, добавляют 10 мл аммиачно-хло-

ридного буферного раствора ($\text{pH} = 10$) и на кончике шпателя эриохром чёрный Т. Раствор приобретает винно-красный цвет. Титруют раствором трилона Б при интенсивном перемешивании до перехода красной окраски раствора в сине-голубую, не отличающуюся от окраски раствора сравнения.

Готовят второй раствор сравнения смешиванием в колбе для титрования 40 мл дистиллированной воды, 8 мл 2 моль/л раствора гидроксида натрия и на кончике шпателя металлоиндикатора мурексида. Раствор имеет пурпурно-фиолетовый оттенок. Для лучшей фиксации точки конца титрования яркость раствора сравнения должна быть максимально близкой к яркости раствора анализируемой пробы, для чего можно приготовить несколько растворов сравнения с разным количеством добавленного индикатора. Однако следует избегать больших количеств индикатора, чтобы не вносить в результат анализа индикаторную ошибку.

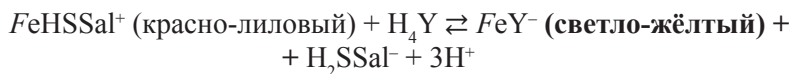
Затем в колбу для титрования отбирают аликвоту пробы 10–25 мл, разбавляют водой до 40 мл, прибавляют 8 мл 2 моль/л раствора гидроксида натрия и на кончике шпателя мурексид. Титруют раствором трилона Б при тщательном перемешивании до перехода окраски из розово-красной в пурпурно-фиолетовую, не отличающуюся от окраски раствора сравнения.

Проводят три параллельных определения. По данным титрования вычисляют содержание ионов кальция (II), магния (II) (мг) в объеме мерной колбы и общую жёсткость воды $\text{Ж}_{\text{общ}}$ (ммоль/л). Находят среднее значение $\text{Ж}_{\text{общ}}$ и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

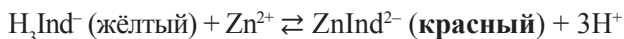
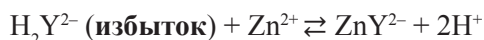
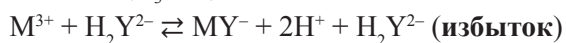
Работа 8. Комплексометрическое определение содержания ионов железа (III) и алюминия (III)

Методика определения ионов железа (III) и алюминия (III) двухстадийна. На первом этапе определяют содержание ионов железа (III) прямым титрованием стандартным раствором трилона Б в кислой среде ($\text{pH} = 1.7 \pm 0.1$). При этом в конечной точке титрования происходит разрушение окрашенных комплексов железа (III) с сульфосалициловой кислотой (H_2SSal), которая используется в качестве специфического индикатора:





На втором этапе определяют суммарное содержание ионов железа (III) и алюминия обратным титрованием. Для этого к пробе добавляют в стандартный раствор трилона Б, избыток которого оттитровывают стандартным раствором ацетата цинка в присутствии уротропина (рН=5–6). В конечной точке титрования происходит образование окрашенного комплекса ионов цинка с металлоиндикатором ксилеоловым оранжевым (H_3Ind^-):



Содержание ионов алюминия рассчитывают по разности двух определений: 1) суммы ионов железа (III) и алюминия и 2) ионов железа (III).

Проведение анализа

Анализируемый раствор доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе объемом 100–250 мл и тщательно перемешивают.

Определение содержания ионов железа (III) в пробе. В колбу для титрования отбирают аликвоту анализируемого раствора 10–25 мл, добавляют 3 мл 20%-ного раствора сульфосалициловой кислоты. При этом образуются окрашенные сульфосалицилатные комплексы железа (III) преимущественно состава 1:1. Раствор имеет красно-лиловую окраску, его при непрерывном перемешивании нейтрализуют раствором аммиака (1:1) до появления красно-бурого оттенка (рН 2–2.5). Затем добавляют ещё 3 мл сульфосалициловой кислоты. Раствор снова должен стать красно-лиловым. При этом устанавливается необходимое для титрования раствора ионов железа (III) значение рН = 1.7±0.1.

Приготовленный раствор нагревают приблизительно до температуры плюс 50 °С и медленно титруют раствором трилона Б до исчезновения красного оттенка сульфосалицилатных комплексов и появления слабожёлтой окраски комплексоната железа (III). При титровании более горячих растворов возможна погрешность за счёт взаимодействия ионов алюминия с комплексом III. При малых содержаниях ионов железа для титрования используют 0.01 моль/л

раствор трилона Б. Результаты параллельных титрований должны различаться не более, чем на 0.1 мл.

Определение содержания суммы железа и алюминия. Необходимо выбрать оптимальный объём аликвоты пробы для определения суммарного содержания ионов железа (III) и алюминия. Для этого в колбу для титрования отбирают аликвоту анализируемого раствора объёмом 5–10 мл, добавляют 20–30 мл 0.025 моль/л раствора трилона Б, добавляют 1 каплю раствора метилового оранжевого и по каплям при перемешивании — 2 моль/л раствор аммиака до перехода окраски из розово-оранжевой в оранжевую (не в жёлтую), что соответствует рН около 4. Раствор кипятят 2–3 мин для полного разрушения возможных гидроксоформ и перехода металлов в комплексоны, охлаждают и добавляют 5 мл 20%-ного раствора уротропинового буферного раствора с рН 5.5 и на кончике шпателя — ксиленоловый оранжевый. Окраска раствора должна быть жёлтой, характерной для свободного металлоиндикатора. При этом трилон Б полностью связывает ионы алюминия и железа (III). Розово-красная окраска раствора, характерная для комплексов металлов с металлоиндикатором, означает, что объём аликвотной пробы был выбран неправильно и прибавленного раствора трилона Б недостаточно для связывания ионов алюминия и железа (III) в комплексоны. В этом случае следует уменьшить объём аликвотной порции пробы или увеличить объём добавляемого раствора трилона Б и повторить вышеописанные операции.

Титруют приготовленный раствор, содержащий избыток трилона Б, стандартным раствором ацетата цинка до появления в растворе розово-красной окраски, характерной для комплекса ионов цинка с металлоиндикатором (при обратном титровании аналитическим сигналом служит начало перехода окраски металлоиндикатора). На титрование должно расходоваться не менее 10 мл раствора ацетата цинка. Если на титрование идет меньший объём раствора титранта, то в этом случае следует также увеличить объём добавляемого трилона Б или уменьшить объём аликвоты пробы.

Для выбранных объемов проводят три параллельных определения содержания суммы алюминия и железа (III) по вышеописанной методике.

По результатам титрования рассчитывают содержание ионов железа (III) и алюминия в объёме мерной колбы (в пересчёте на их оксиды в граммах) и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

3.3. Методы окислительно-восстановительного титрования

Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на окислительно-восстановительных процессах, заключающихся в переносе электронов от одного реагирующего вещества к другому, т.е. на взаимодействии определяемого вещества, являющегося восстановителем или окислителем, со стандартным раствором окислителя или восстановителя. Чаще всего в качестве титрантов-окислителей используют перманганат калия, дихромат калия, йод, и др., а в качестве восстановителей используют иодид калия, тиосульфат натрия, железо (II) и др.

Кривые окислительно-восстановительного титрования строятся в координатах $E = f(V_T)$. Разберем построение кривых титрования на примере титрования железа (II) дихроматом калия в кислой среде.

1. Значение потенциала при нулевом объеме раствора титранта рассчитать невозможно, так как концентрация ионов железа (III) в этом растворе неизвестна.

2. Ход кривой до точки эквивалентности определяется концентрациями титруемого вещества — ионов железа (II) и сопряженного продукта реакции — ионов железа (III):

$$E = E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{C_T V_T}{C_0 V_0 - C_T V_T}$$

В присутствии комплексантов, взаимодействующих с ионами железа (II) и (III), выражение несколько усложняется:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0 + 0,059 \lg \frac{\alpha_{\text{Fe(III)}} C_{\text{Fe(III)}}}{\alpha_{\text{Fe(II)}} C_{\text{Fe(II)}}} = \\ &= 0,77 + 0,059 \lg \frac{\alpha_{\text{Fe(III)}}}{\alpha_{\text{Fe(II)}}} \cdot \frac{C_T V_T}{C_0 V_0 - C_T V_T} \end{aligned}$$

3. Для расчета потенциала в точке эквивалентности запишем уравнения Нернста для полуреакций титруемого вещества и титранта:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ E &= E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \end{aligned}$$

Умножаем второе выражение на 6 и складываем с первым:

$$E = \frac{E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0 + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0}{7} + \frac{0,059}{7} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Данное выражение верно для любой точки кривой титрования. Однако только в точке эквивалентности выполняются следующие условия:

$$\text{для исходных веществ } [\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

$$\text{для продуктов } [\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}].$$

Подстановка их приводит к следующему выражению:

$$\begin{aligned} E_{\text{ТЭ}} &= \frac{E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0 + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0}{7} + \frac{0,059}{7} \lg \frac{[\text{H}^+]^{14}}{2[\text{Cr}^{3+}]} = \\ &= 1,25 + \frac{0,059}{7} \lg \frac{[\text{H}^+]^{14}(\text{V}_0 + \text{V}_T)}{2 \cdot f \cdot 2\text{C}_0\text{V}_0} = \\ &= 1,25 + \frac{0,059}{7} \lg \frac{3[\text{H}^+]^{14}(\text{V}_0 + \text{V}_T)}{2\text{C}_0\text{V}_0} \end{aligned}$$

4. Ход кривой после точки эквивалентности определяется присутствующими в растворе в значимых концентрациях титрантом — дихроматом калия, сопряженным с ним продуктом реакции — хромом (III) и кислотой:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = \\ &= 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{1/6 \cdot (\text{C}_T\text{V}_T - \text{C}_0\text{V}_0)[\text{H}^+]^{14}(\text{V}_0 + \text{V}_T)^2}{(\text{V}_0 + \text{V}_T)(1/3)^2\text{C}_0^2\text{V}_0^2} = \\ &= 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{3(\text{C}_T\text{V}_T - \text{C}_0\text{V}_0)[\text{H}^+]^{14}(\text{V}_0 + \text{V}_T)}{2\text{C}_0^2\text{V}_0^2} \end{aligned}$$

Кривые дихроматометрического титрования железа (II) в присутствии и отсутствии фосфорной кислоты (лиганд H_2PO_4^- образует комплекс с Fe(III)) приведены на рис. 13.

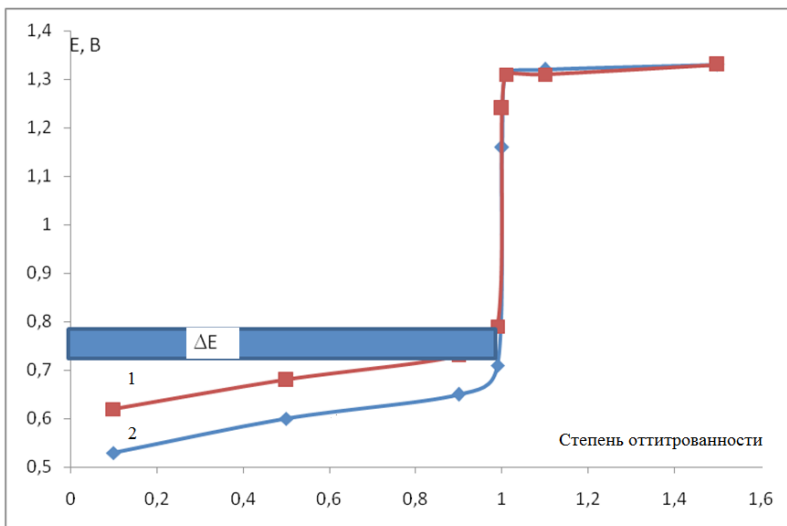
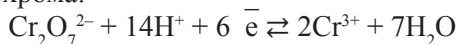


Рис. 13. Кривые титрования 0.05 моль/л раствора $Fe(II)$ 0.05 моль/л раствором дихромата калия ($f=1/6$) в среде 1 моль/л раствора H_2SO_4 в отсутствии (1) и в присутствии (2) 1 моль/л H_3PO_4 (ΔE – интервал перехода окраски индикатора дифениламина).

3.3.1. Дихроматометрия

Дихроматометрией называют метод окислительно-восстановительного титрования, основанный на использовании в качестве титранта дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$). Дихромат калия в кислой среде является сильным окислителем. При этом он восстанавливается до трехвалентного хрома:



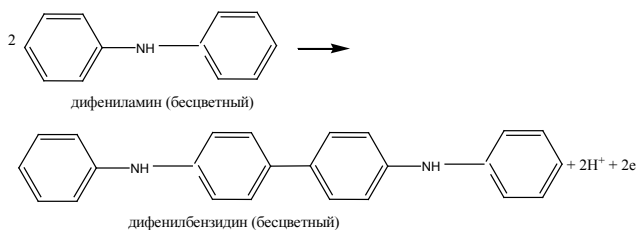
Стандартный восстановительный потенциал $E^0 = 1.33$ В.

Дихроматометрия применяется для определения $Fe(II)$, для оценки показателя окисляемости вод (химическое потребление кислорода) и почв по дихромату. Достоинством метода является то, что растворы титранта можно приготовить по точной навеске, т.к. дихромат калия является первичным стандартным веществом. Его состав строго соответствует химической формуле, его легко получить в химически чистом виде, он сам и его водные растворы устойчивы при хранении.

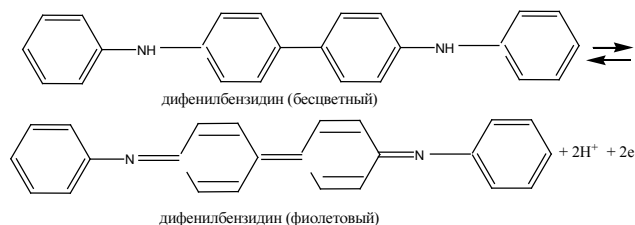
Для фиксации точки конца титрования можно применять различные способы.

Безиндикаторный метод основан на наблюдении за окраской титруемого раствора, появляющейся при избытке реагента. При этом зеленый цвет, присущий ионам трехвалентного хрома, переходит в желто-зеленый. Однако, интенсивность окраски и контрастность недостаточны для надежного определения точки конца титрования.

Индикаторный метод основан на использовании ред-окс индикаторов, например, дифениламина. При добавлении раствора титранта сначала происходит окисление дифениламина до дифенилбензидина (процесс необратимый):



В сильноокислых средах дифенилбензидин (бесцветный) окисляется до дифенилбензидина фиолетового (процесс обратимый):



Переход окраски дифениламина (из бесцветной в фиолетовую) лежит в интервале потенциалов (0.76±0.02) В. При использовании дифениламина для определения ионов железа (II) требуется добавление фосфорной кислоты, которая связывает ионы железа (III) в комплекс, увеличивая величину скачка титрования.

Недостатком дифениламина является его малая растворимость в воде (0.06 мг/л, используют его растворы в серной кислоте) и неустойчивость продуктов окисления. Дифенилбензидин фиолетовый может далее окисляться при стоянии растворов с образованием бесцветных продуктов или вступать в реакцию с неокисленным дифе-

нилбензидином с образованием малорастворимого соединения зеленого цвета. В свою очередь, при уменьшении концентрации аналита и (или) титранта индикаторная погрешность становится значительной.

В подобном случае прибегают к инструментальным методам фиксирования точки конца титрования (потенциометрии, кондуктометрии, амперометрии и др.). Современные приборы дают возможность автоматического проведения титрования, обработки полученных данных, построения интегральной и дифференциальной кривых титрования, что приводит к удовлетворительным результатам количественного определения низких концентраций аналита.

Таким образом, для определения одного и того же вещества может быть предложено несколько методов титрования. Какой из них следует выбрать, зависит от требуемой точности анализа, диапазона определяемых концентраций, времени анализа, имеющегося оборудования и требований нормативных документов. Например, если концентрация ионов двухвалентного железа не ниже сантимолярной (0,01 моль/л), то целесообразно воспользоваться классическим способом дихроматометрического титрования с визуальной индикацией точки конца титрования, т.к. он более доступен, занимает меньше времени, не требует специальных приборов, менее затратен и при этом обладает достаточной точностью. Если концентрация ионов железа (II) меньше 0,01 моль/л, то можно определять дихроматометрически с инструментальной индикацией точки конца титрования (например, потенциометрически).

3.3.2. Иодиметрия

Иодиметрические методы основаны на реакции:

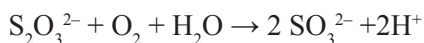
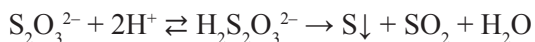


Иод является окислителем средней силы и поэтому данную систему используют как для определения окислителей, так и для определения восстановителей. Реализуют способы обратного титрования и титрования заместителя: к раствору определяемого восстановителя добавляют избыток раствора йода в иодиде калия (в воде растворимость йода не превышает 0.001 М) или к раствору определяемого окислителя добавляют избыток раствора иодида калия. В любом случае иодометрическое определение заканчивают титрованием находя-

щегося в растворе йода стандартным раствором тиосульфата натрия:



Конечную точку титрования устанавливают при помощи специфического индикатора — крахмала. Крахмал образует с йодом ярко окрашенный в синий цвет продукт — йод-крахмальный ассоциат (клатрат). Используемый для титрования тиосульфат натрия не является первичным стандартным веществом, так как его исходный препарат загрязнен сульфатом натрия. Растворы тиосульфата натрия неустойчивы при подкислении и окисляются кислородом воздуха:

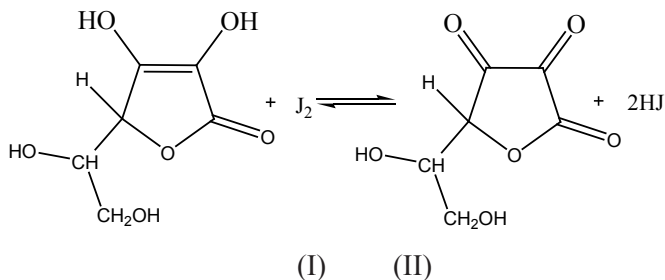


Поэтому для стабилизации растворов тиосульфата натрия добавляют карбонат натрия.

Работа 9. Иодиметрическое определение аскорбиновой кислоты в лекарственных препаратах

Аскорбиновая кислота (гамма-лактон 2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты) является лекарственным средством, которое обладает выраженными антиоксидантными свойствами, играет важную роль в регулировании окислительно-восстановительных процессов в организме человека, защищает его от последствий стресса, повышает устойчивость к инфекциям и нормализует проницаемость капилляров. Аскорбиновая кислота входит в состав большого числа отечественных и зарубежных лекарственных препаратов. В связи с этим определение аскорбиновой кислоты в лекарственных формах является актуальной задачей аналитической химии.

Аскорбиновая кислота, легко окисляется раствором йода согласно уравнению:



При этом аскорбиновая кислота (I) переходит в дегидроаскорбиновую кислоту (II). Для определения аскорбиновой кислоты в лекарственных препаратах используется метод обратного титрования.

Приготовление 0,5%-ного раствора крахмала

Рассчитывают навеску крахмала, необходимую для приготовления 10 мл 0.5%-ного раствора крахмала. Навеску крахмала берут на аналитических весах в химический стакан методом отсыпания, добавляют с помощью мерного цилиндра 5 мл дистиллированной воды и тщательно перемешивают стеклянной палочкой. К суспензии крахмала добавляют с помощью мерного цилиндра 5 мл кипящей дистиллированной воды при перемешивании, затем суспензию нагревают до тех пор, пока раствор не станет прозрачным.

Стандартизация раствора тиосульфата натрия

На аналитических весах методом отсыпания взвешивают 3 навески дихромата калия в колбы для титрования. Величину навески выбирают так, чтобы на ее титрование расходовалось 20–25 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.02$ моль-экв/л. Навески растворяют в 10 мл раствора серной кислоты (1:5).

В первую колбу приливают 5 мл 10% раствора иодида калия, закрывают пробкой и оставляют в темное место на 5 мин. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия. Когда окраска титруемого раствора перейдет из бурой в светло-желто-зеленую, добавляют 5 капель 0.5% раствора крахмала. Продолжают титрование интенсивно синего раствора до исчезновения синей окраски иод-крахмального ассоциата. В точке конца титрования раствор становится зеленоватым (окраска ионов Cr^{3+}). Повторяют титрование со вторым и третьим растворами.

По результатам параллельных титрований рассчитывают точную молярную концентрацию эквивалента раствора тиосульфата натрия. Если расхождение между максимальным и минимальным значениями концентрации не превосходит 1%, принимают полученный результат. При большем расхождении повторно проводят три параллельных определения концентрации.

Приготовление и стандартизация раствора йода

Рассчитывают количества йода и иодида калия, необходимые

для приготовления 100 мл раствора йода с молярной концентрацией эквивалента 0.02 моль/л в 5 г/л растворе йодида калия. На аналитических весах методом отсыпания берут необходимые навески йода и йодида калия в химический стакан и тщательно растворяют смесь в стакане в 10 мл дистиллированной воды при перемешивании стеклянной палочкой в течение примерно получаса. Затем получившийся раствор (допускается наличие небольшого количества нерастворенных веществ) аккуратно переносят в колбу вместимостью 100 мл, промывают стакан тремя порциями дистиллированной воды по 10 мл и доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают раствор в колбе и хранят его в темном месте.

Отбирают аликвоту раствора йода 10 мл и титруют стандартизированным раствором тиосульфата натрия (≈ 0.02 моль/л) до обесцвечивания раствора при добавлении индикатора — крахмала.

Проводят три параллельных титрования. По результатам параллельных титрований рассчитывают точную молярную концентрацию эквивалента раствора йода.

Проведение анализа

Таблицатку лекарственного препарата взвешивают на аналитических весах, тщательно растирают в ступке. Навеску 0.5 г порошка, содержащего аскорбиновую кислоту, помещают в колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В колбу для титрования отбирают аликвоту 5 мл, добавляют 20 мл 0.02 моль/л раствора йода и титруют стандартизированным раствором тиосульфата натрия (≈ 0.02 моль/л). Когда окраска титруемого раствора перейдет из бурой в желто-буроватую, добавляют 5 капель 0.5% раствора крахмала. Продолжают титрование интенсивно синего раствора до исчезновения синей окраски йод-крахмального ассоциата. Повторяют титрование со вторым и третьим растворами.

По результатам параллельных титрований рассчитывают точное содержание аскорбиновой кислоты в одной таблетке, массовую долю кислоты и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

3.4. Метод осадительного титрования

Осадительное титрование — группа титриметрических методов анализа, основанных на реакциях образования малорастворимых со-

единений, выделяющихся из раствора в виде осадка.

Условия выпадения осадка:



где ИП (ионное произведение)— произведение концентраций ионов в растворе,

K_s — концентрационное произведение растворимости:

$$K_s = [M^+]^x \cdot [A^-]^y$$

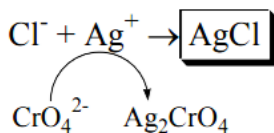
Среди всех методов осадительного титрования практическое значение имеют аргентометрическое и меркурометрическое титрование.

Для обнаружения конечной точки титрования в аргентометрии могут быть использованы визуальные или инструментальные методы. Визуальные методы традиционно называют по их авторам:

- Метод Мора
- Метод Фольгарда
- Метод Фаянса

1. Метод Мора

В методе Мора в качестве индикатора для обнаружения конечной точки титрования используется хромат калия. Хромат калия в аргентометрии представляет собой осадительный индикатор, под которым понимают вещество, выделяющееся из раствора в виде осадка в хорошо заметной форме в точке эквивалентности или вблизи неё.



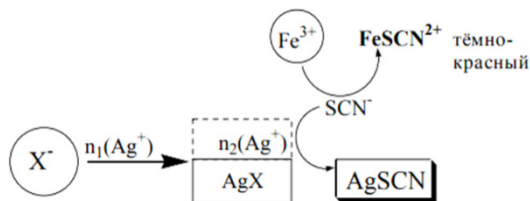
цвет суспензии AgCl
становится кирпично-красным

Метод Мора используется для определения хлорид- и бромид-ионов в нейтральных или слабощелочных растворах. Метод Мора не используется для определения иодид- и тиоцианат-ионов, поскольку осадки AgI и AgSCN адсорбируют большое количество хромат-ионов, и чёткое обнаружение конечной точки титрования становится невозможным. При использовании метода Мора в растворе не долж-

ны присутствовать катионы (например, Ba^{2+}), образующие малорастворимые окрашенные хроматы.

2. Метод Фольгарда

В методе Фольгарда в качестве индикатора применяют железоаммонийные квасцы.



Вторую часть аргентометрического титрования по методу Фольгарда иногда выделяют в самостоятельный титриметрический метод анализа — тиоцианатометрию. Данный метод используется для определения ионов Ag^+ . Для определения анионов (Cl^- , Br^- , CN^- , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-}) используют обратное титрование: к раствору титруемого иона⁴ добавляют избыток стандартного раствора AgNO_3 , с последующим титрованием избытка ионов Ag^+ .

Титрование по Фольгарду проводят в сильноокислой среде для того, чтобы препятствовать образованию окрашенных гидроксокомплексов Fe(III) из бесцветного аква-комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Для создания кислой среды используют HNO_3 (или H_2SO_4).

3. Метод Фаянса

В данном методе для обнаружения конечной точки титрования используют адсорбционные индикаторы. Адсорбционными индикаторами называются вещества, адсорбция или десорбция которых осадком сопровождается изменением окраски в точке эквивалентности или вблизи неё. В качестве адсорбционных индикаторов в аргентометрическом титровании чаще всего используют флуоресцеин и его галогенопроизводные (дихлорфлуоресцеин, эозин, флоксин, эритрозин), а также сульфопфталеины (бромфеноловый синий), родамины (родамин 6G) и другие вещества. Большинство индикаторов имеют окрашенные анионы. Родамины являются катионными красителями. Действие индикаторов в методе Фаянса связано с их адсорбцией в качестве противоионов на заряженной поверхности осадка. Например,

при титровании галогенид-ионов раствором AgNO_3 осадок AgCl до точки эквивалентности заряжен отрицательно вследствие адсорбции собственных ионов Cl^- , после точки эквивалентности осадок перезаряжается и становится положительно заряженным из-за адсорбции ионов Ag^+ . Если в растворе присутствуют заряженные ионы красителя, то они могут служить противоионами и придавать осадку окраску.

Работа 10. Определение содержания хлорид-ионов методом Мора

Анализируемый раствор доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе объемом 100–250 мл и тщательно перемешивают. Отбирают в колбу для титрования аликвоту анализируемого раствора 5–25 мл. В колбу добавляют мерным цилиндром 10 мл дистиллированной воды и 5–8 капель раствора хромата калия.

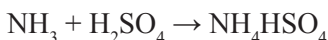
Пробу титруют стандартным раствором нитрата серебра при непрерывном перемешивании до перехода окраски раствора с осадком из лимонно-желтой в розовато-желтую, характерную для хромата серебра. Все использованные растворы, содержащие соли серебра, сливают в специальную емкость. По результатам первого титрования определяют оптимальный объем аликвоты и повторяют эксперимент для получения результатов серии параллельных измерений. По результатам трёх параллельных определений рассчитывают содержание хлорид-ионов в объеме мерной колбы (в граммах) и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

Контрольная задача № 1. Определение общего азота в крупах методом Кьельдаля

Метод Кьельдаля — метод количественного определения общего азота, основанный на «мокрой» минерализации органических веществ в присутствии серной кислоты, с последующей отгонкой аммиака и его титриметрическим определением.

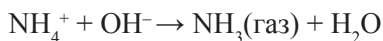
При нагревании с избытком концентрированной серной кислоты органических соединений, содержащих аминную, амидную, иминную или нитрильную группы (в которых азот связан только с углеродом и водородом), образуется количественно гидросульфат аммония. Так, при минерализации мочевины (содержит амидную группу) протекают следующие реакции:



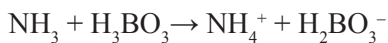
Азот в окисленной форме, например, в соединениях, содержащих нитрозо-, нитро-, азо- группы ($-\text{NO}$, NO_2 , $-\text{N}=\text{N}-$) не переходит количественно в гидросульфат аммония, образуя свободный азот и его летучие оксиды, что приводит к получению заниженных результатов.

Стадия минерализации органического соединения является наиболее длительной в методе Кьельдаля. Для ускорения разложения к пробе добавляют катализаторы: сульфат меди, оксид ртути, селен или ртуть. На полноту минерализации существенно влияет температура разложения. Для повышения температуры кипения серной кислоты и, следовательно, температуры минерализации добавляют сульфат калия.

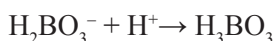
После завершения минерализации к раствору гидросульфата аммония добавляют гидроксид натрия для создания щелочной среды ($\text{pH} > 10$), необходимой для образования аммиака:



Образующийся аммиак отгоняют с водяным паром в раствор борной кислоты:



Образующийся борат-ион является основанием и его оттитровывают стандартным раствором соляной кислоты:



Приготовление 0,1 моль/л раствора соляной кислоты

Для приготовления 0,1 моль/л раствора соляной кислоты предварительно рассчитывают, какой объём кислоты, массовая концентрация и плотность которой известны, необходимо взять, чтобы приготовить 500 мл раствора с заданной концентрацией. Рассчитанный объём отбирают с помощью соответствующего мерного цилиндра и переносят в колбу объемом 500–700 мл. Затем также с помощью мерного цилиндра отбирают необходимый объём дистиллированной воды и переносят в колбу. Полученный раствор тщательно перемешивают.

Стандартизация 0,1 моль/л раствора соляной кислоты

На аналитических весах методом отсыпания в колбы для титрования взвешивают 3 навески карбоната натрия с точностью до 0.0001 г, стараясь при этом попасть в интервал $(0.9 \div 1.1)m_{\text{расч}}$. Величина навески карбоната натрия ($m_{\text{расч}}$) выбирается таким образом, чтобы на ее титрование расходовался объём раствора титранта, составляющий 0,4–0,6 объёма используемой бюретки.

Навески растворяют в 30 мл дистиллированной воды, добавляют 3 капли раствора метилового-оранжевого и титруют стандартизуемым раствором кислоты до перехода окраски из желтой в оранжево-красную.

По результатам параллельных титрований рассчитывают точное значение молярной концентрации эквивалента раствора кислоты. Если расхождение между максимальным и минимальным значениями концентрации не превосходит 1%, рассчитывают среднее значение концентрации с точностью до трех значащих цифр. При большем расхождении повторно проводят три параллельных определения концентрации.

Проведение анализа

На аналитических весах методом отсыпания в две пробирки для разложения взвешивают по (1.00 ± 0.05) г пробы крупы, помещают таблетку для повышения эффективности минерализации (содержащую

Se, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4), В ПРИСУТСТВИИ ПРЕПОДАВАТЕЛЯ добавляют с помощью дозатора 6 мл H_2O_2 (конц), 8 мл H_2SO_4 (конц.) и помещают 2–3 кипелки.

Содержимое пробирок аккуратно встряхивают, пробирки В ПРИСУТСТВИИ ПРЕПОДАВАТЕЛЯ устанавливают в минерализатор и коммутируют с системой отвода газов, подключенной к вакуумному водоструйному насосу. Для выполнения минерализации выбирают в главном меню минерализатора «program 1» клавишей <Enter> (выбранный режим предполагает время минерализации 60 мин при температуре 370 °С). После запуска программы происходит нагрев содержимого пробирок до 370 °С, после этого начинается минерализация при выбранной температуре (первый звуковой сигнал соответствует стабилизации температуры).

После завершения процесса минерализации (второй звуковой сигнал) пробирки оставляют в минерализаторе для охлаждения. Остывшие пробирки вынимают из минерализатора, добавляют по 30 мл дистиллированной воды. Первую пробирку помещают в дистилляционный аппарат.

В две колбы для титрования помещают аликвоты (25 мл) 4%-ного раствора борной кислоты. Первую колбу с раствором борной кислоты В ПРИСУТСТВИИ ПРЕПОДАВАТЕЛЯ устанавливают в дистилляционный аппарат.

Перед началом дистилляции необходимо убедиться, что бутылки и трубки с дистиллированной водой и раствором гидроксида натрия заполнены (трубки заполняют одновременным нажатием кнопок <NaOH> и <+>). Кроме того, необходимо открыть кран подачи охлаждающей водопроводной воды.

На дисплее дистилляционного аппарата с помощью кнопок <+> и <-> выставляют время дистилляции—4 мин. Путем нажатия кнопки <NaOH> выставляют с помощью кнопок <+> и <-> объем подачи раствора NaOH—40 мл. После чего осуществляют процесс отгонки нажатием кнопки <START>. Процесс отгонки завершается автоматически.

После окончания процесса отгонки пробирку охлаждают, вынимают из аппарата и аккуратно промывают ее содержимое большим количеством проточной воды, после чего промывают дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу. Параллельно проводят отгонку аммиака из второй пробирки.

По завершению процесса дистилляции необходимо осуществить промывку. Для этого в чистую пробирку необходимо налить примерно 150 мл дистиллированной воды, установить пробирку в прибор, колбу для сбора отгона установить на место. Выбрать нулевой объем раствора NaOH (000 мл) и время дистилляции — 3 мин.

Повторяют отгонку аммиака из второй пробирки.

В содержимое колб с полученными растворами добавляют по 3 капли раствора метилового-оранжевого и титруют стандартизируемым раствором соляной кислоты до перехода окраски в оранжево-красную.

По результатам титрования рассчитывают массовую долю азота в пробе крупы (%). Если расхождение между найденными значениями концентрации не превосходит 10 отн.%, рассчитывают среднее значение концентрации. При большем расхождении повторно проводят два параллельных определения массовой доли азота в пробе крупы. Проводят метрологическую обработку результатов анализа.

Контрольная задача № 2. Перманганатометрическое определение содержания железа в стали

Перманганатометрическое определение содержания железа основано на окислительно-восстановительном взаимодействии KMnO_4 с ионами Fe(II) в кислой среде:

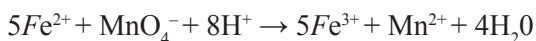


Схема анализа включает предварительное растворение пробы стали в соляной кислоте. Присутствие в титруемом растворе пробы хлорид-ионов приводит к протеканию побочной реакции их окисления перманганат-ионами. Кроме того, избыток образующихся ионов железа (III) окрашивает раствор в желтый цвет и маскирует бледно-розовую окраску перманганата в конце титрования. Мешающее влияние хлорид-ионов и ионов железа (III) удается устранить при введении смеси Циммермана-Рейнгарда (H_2SO_4 , MnSO_4 , H_3PO_4). Введение ионов марганца (II) уменьшает окислительную способность перманганат-ионов, а в присутствии фосфорной кислоты наблюдается образование бесцветных комплексов ионов железа (III) ($[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]$).

Стандартизация раствора перманганата калия

При стандартизации растворов KMnO_4 в качестве первичного стандартного вещества используют оксалат натрия. Реакция между оксалат- и перманганат-ионами имеет автокаталитический характер, протекает в несколько стадий, но конечные продукты и стехиометрия соответствуют приведенным в последнем уравнении.

Для стандартизации раствора перманганата калия применяют способ отдельных навесок. На аналитических весах взвешивают три навески оксалата натрия методом отсыпания вещества из пробирки в колбы для титрования. Величину навески выбирают так, чтобы на ее титрование расходовалось 20–25 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента $c(1/5(\text{KMnO}_4)) = 0.05$ моль/л.

Каждую навеску растворяют в 20 мл дистиллированной воды, добавляют 20 мл 1 моль/л серной кислоты, раствор нагревают до 70°C (до начала появления паров у горла колбы), не допуская кипения раствора, и титруют раствором перманганата калия при непрерывном перемешивании до появления исчезающей в течение нескольких секунд розовой окраски во всем объеме раствора.

Вычисляют молярную концентрацию эквивалента раствора KMnO_4 ($f = 1/5$) по результатам титрования каждой навески. Вычисления ведут с точностью до трех значащих цифр. Если расхождения между параллельными значениями концентрации не превосходят 1%, то полученные результаты усредняют. При больших расхождениях определение концентрации повторяют.

Проведение анализа

На аналитических весах в химический стакан берут две навески пробы стали ($0.2 \div 0.3$ г). В две конические колбы вместимостью 250 мл наливают с помощью мерного цилиндра 15 мл 6 моль/л раствора соляной кислоты. Колбы накрывают часовым стеклом и нагревают в вытяжном шкафу в течение 5 мин для удаления растворенного кислорода. После этого в каждую колбу переносят свою навеску пробы стали, накрывают часовым стеклом и нагревают в вытяжном шкафу в течение 30 мин. За счет образования ионов железа (II) раствор окрашивается в светло-зеленый цвет. В случае появления желтой окраски, обусловленной содержанием ионов железа (III), к раствору добавляют 3 гранулы металлического цинка и нагревают содержимое колбы в течение 3 мин (до исчезновения желтой окраски). Железо (III) восстанавливается до железа (II).

В мерную колбу вместимостью 100 мл наливают 50 мл дистиллированной воды с помощью мерного цилиндра, вставляют воронку с фильтром «красная лента» и количественно переносят полученный раствор ионов железа (II). Оставшиеся при этом гранулы цинка остаются на фильтре. Колбу тщательно промывают тремя порциями дистиллированной воды по 10 мл, промывные жидкости переносят в мерную колбу. После охлаждения раствор в колбе доводят до метки, колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

В колбу для титрования вносят при помощи пипетки 20 мл исследуемого раствора, добавляют 8 мл смеси Циммермана-Рейнгаарда (0,4 моль/л MnSO_4 , 2 моль/л H_3PO_4 , 2,5 моль/л H_2SO_4) и медленно титруют при тщательном перемешивании 0,05 моль/л раствором KMnO_4 до появления не исчезающей бледно-розовой окраски. Определение повторяют три раза. Рассчитывают массовую долю железа в стали и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

Контрольная задача № 3. Комплексометрическое определение содержания железа в бокситах

Бокситы—это породы, основными минералами которых являются гидратированные оксиды алюминия. В зависимости от степени гидратированности оксида алюминия различают типы бокситовых пород—моногидратные, тригидратные и бокситы смешанного характера. Содержание оксида алюминия колеблется от 35 до 80%. Содержание оксидов железа в бокситах может составлять от долей процента до 35%.

Для разложения бокситов проводят сплавление со щелочами. Для определения содержания железа в бокситах используют титриметрические, фотометрические методы, метод атомно-абсорбционной спектроскопии и др. Большие содержания железа можно определять с помощью титриметрических методов анализа. Комплексометрический метод определения содержания железа в бокситах основан на титровании ионов железа (III) после разложения пробы методом щелочного сплавления. Для устранения мешающего влияния ионов алюминия (III) титрование выполняют в кислой среде (pH~1.5–2) раствором трилона Б в присутствии в качестве индикатора сульфосалициловой кислоты.

Стандартизация раствора трилона Б

В колбы для титрования отбирают 3 аликвоты раствора трилона Б по 20 мл, добавляют по 10 мл аммиачно-хлоридного буферного

раствора ($pH=9.0$). В каждую колбу добавляют на кончике шпателя эриохрома черного Т. Титруют раствор трилона Б стандартным раствором ацетата цинка до перехода окраски раствора из сине-голубой через фиолетовую к розовой. Если расхождение между максимальным и минимальным значениями концентрации не превосходит 1%, принимают полученный результат. При большем расхождении повторно проводят три параллельных определения концентрации.

Проведение анализа

На аналитических весах в два стеклоуглеродных тигля берут навески пробы боксита ($0.2000 \div 0.2020$ г). В два стеклоуглеродных тигля на технических весах отбирают пластиковой ложкой-шпателем навески КОН массой $2.5 \div 2.7$ г (различие навесок не должно превышать 10%). Содержимое тиглей тщательно перемешивают вращательными движениями.

Тигли с помощью щипцов с длинным плечом устанавливают в предварительно нагретую муфельную печь, устанавливают температуру $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и проводят сплавление при данной температуре в течение 20 мин.

Тигли щипцами вынимают из муфельной печи (допускается образование белого налета на стенках тиглей) и ставят на термостойкую поверхность (кафель или асбест) для охлаждения до температуры окружающей среды. В двух термостойких химических стаканах нагревают до кипения ≈ 100 мл 1 моль/л раствора HCl. Протирают дно одного из остывших тиглей смоченной в дистиллированной воде фильтровальной бумагой и осторожно выщелачивают плава в стакане с кипящей кислотой, для чего с помощью щипцов с коротким плечом (лапки щипцов следует предварительно протереть фильтровальной бумагой, смоченной в дистиллированной воде) медленно погружают тигель в раствор кислоты, избегая бурного протекания реакции (не следует сразу полностью окунать тигель в раствор), щипцы при этом не должны касаться раствора в стакане. По окончании бурной реакции опускают тигель в стакан и нагревают содержимое при аккуратном перемешивании стеклянной палочкой (вынимать палочку из стакана запрещается) до полного растворения плава и просветления раствора (раствор должен быть прозрачным без видимых твердых частиц). Аналогичные операции повторяют со вторым тиглем.

Растворы охлаждают до комнатной температуры, небольшим количеством дистиллированной воды ополаскивают внутренние стенки стакана. Количественно переводят растворы через воронки в мерные колбы вместимостью 200–250 мл (тигель следует придерживать в стакане стеклянной палочкой), для чего после перенесения раствора обмывают стаканы с тиглями (аккуратно, чтобы не разбить стакан) не менее трех раз небольшими порциями (чтобы не превысить итоговый объем) дистиллированной воды и присоединяют промывные воды к основному раствору, доводят до метки раствор в мерных колбах дистиллированной водой и перемешивают. Полученные растворы должны быть прозрачными без видимых твердых частиц.

Полученные растворы для хранения переливают в пластиковые емкости (предварительно ополоснутые небольшой порцией анализируемого раствора) с крышками. На емкости наклеивают этикетки, на которых указывают шифр (номер) пробы и массу используемой навески пробы.

В качестве анализируемого раствора используется раствор, полученный после сплавления бокситов. Аликвотную пробу анализируемого раствора объемом 5–25 мл (в зависимости от содержания Fe , на титрование раствора пробы должно пойти не менее $2/3$ номинального объема бюретки) отбирают с помощью мерной пипетки в коническую колбу для титрования. Разбавляют раствор в мерной колбе до объема ≈ 50 мл дистиллированной водой. Градуированной мерной пипеткой добавляют 3 мл 20% раствора сульфосалициловой кислоты (не допускается соприкосновение носика пипетки и анализируемого раствора) и перемешивают. Если раствор имеет красно-лиловую окраску, его нейтрализуют раствором NH_3 , который добавляют по каплям (сначала раствором NH_3 (1:1), затем более разбавленным раствором NH_3 (1:4)) до появления красно-бурого цвета. Различие оттенков проявляется наиболее четко на фоне белого листа бумаги при наблюдении раствора под наклоном. Изменение окраски должно произойти от 1 капли раствора NH_3 (1:4). Затем добавляют еще 3 мл раствора сульфосалициловой кислоты (для создания $pH \sim 1.5-2$). При этом раствор должен приобрести снова красно-лиловый цвет. Раствор нагревают до 40–50 °С (горлышко колбы должно быть горячим, но настолько, чтобы колбу можно было держать в руках) и медленно титруют раствором трилона Б из бюретки до появления желтой окраски раствора.

По окончании первого титрования делают заключение о выборе

оптимальной аликвоты анализируемого раствора. Операции титрования повторяют таким образом, чтобы всего было проведено 4 параллельных определения (по 2 на каждую из исходных навесок боксита).

Затем по аналогичной схеме проводят титрование «холостой пробы» (выдается преподавателем), которая была получена по вышеописанной схеме щелочного сплавления без добавления пробы. Проводят два параллельных титрования, используя выбранный ранее оптимальный объем аликвоты.

Если расхождение между титрованиями «холостой пробы» не превышает 1%, то вычисляют среднее значение, которое затем используют для уточнения результата по определению содержания Fe . Если раствор «холостой пробы» не имеет красной окраски после добавления сульфосалициловой кислоты, то содержание Fe оценивается как меньше предела обнаружения (фактически приравнивается к нулю).

По результатам титрования рассчитывают массовую концентрацию Fe в боксите в пересчете на Fe_2O_3 (%) и проводят метрологическую обработку результатов анализа. Если относительное расхождение между параллельными определениями одного раствора превышает 1%, необходимо исключить то определение, для которого наблюдается выпадающий результат, и повторить титрование соответствующей пробы. Если относительное расхождение между параллельными определениями различных растворов превышает 4%, необходимо повторить этап пробоподготовки (предварительно можно исключить то определение, для которого наблюдается выпадающий результат, и повторить титрование соответствующей пробы).

Контрольная задача № 3. Комплексометрическое определение содержания железа в бокситах

Бокситы—это породы, основными минералами которых являются гидратированные оксиды алюминия. В зависимости от степени гидратированности оксида алюминия различают типы бокситовых пород—моногидратные, тригидратные и бокситы смешанного характера. Содержание оксида алюминия колеблется от 35 до 80%. Содержание оксидов железа в бокситах может составлять от долей процента до 35%.

Для разложения бокситов проводят сплавление со щелочами. Для определения содержания железа в бокситах используют титримет-

трические, фотометрические методы, метод атомно-абсорбционной спектрометрии и др. Большие содержания железа можно определять с помощью титриметрических методов анализа. Комплексометрический метод определения содержания железа в бокситах основан на титровании ионов железа (III) после разложения пробы методом щелочного сплавления. Для устранения мешающего влияния ионов алюминия (III) титрование выполняют в кислой среде (pH~1.5–2) раствором трилона Б в присутствии в качестве индикатора сульфосалициловой кислоты.

Стандартизация раствора трилона Б

В колбы для титрования отбирают 3 аликвоты раствора трилона Б по 20 мл, добавляют по 10 мл аммиачно-хлоридного буферного раствора (pH=9.0). В каждую колбу добавляют на кончике шпателя эриохрома черного Т. Титруют раствор трилона Б стандартным раствором ацетата цинка до перехода окраски раствора из сине-голубой через фиолетовую к розовой. Если расхождение между максимальным и минимальным значениями концентрации не превосходит 1%, принимают полученный результат. При большем расхождении повторно проводят три параллельных определения концентрации.

Проведение анализа

На аналитических весах в два стеклоуглеродных тигля берут навески пробы боксита ($0.2000 \div 0.2020$ г). В два стеклоуглеродных тигля на технических весах отбирают пластиковой ложкой-шпателем навески KOH массой $2.5 \div 2.7$ г (различие навесок не должно превышать 10%). Содержимое тиглей тщательно перемешивают вращательными движениями.

Тигли с помощью щипцов с длинным плечом устанавливают в предварительно нагретую муфельную печь, устанавливают температуру 600 °С и проводят сплавление при данной температуре в течение 20 мин.

Тигли щипцами вынимают из муфельной печи (допускается образование белого налета на стенках тиглей) и ставят на термостойкую поверхность (кафель или асбест) для охлаждения до температуры окружающей среды. В двух термостойких химических стаканах нагревают до кипения ≈ 100 мл 1 моль/л раствора HCl. Протирают дно одного из остывших тиглей смоченной в дистиллированной воде фильтровальной бумагой и осторожно выщелачивают плав в стакане

с кипящей кислотой, для чего с помощью щипцов с коротким плечом (лапки щипцов следует предварительно протереть фильтровальной бумагой, смоченной в дистиллированной воде) медленно погружают тигель в раствор кислоты, избегая бурного протекания реакции (не следует сразу полностью окунать тигель в раствор), щипцы при этом не должны касаться раствора в стакане. По окончании бурной реакции опускают тигель в стакан и нагревают содержимое при аккуратном перемешивании стеклянной палочкой (вынимать палочку из стакана запрещается) до полного растворения плава и просветления раствора (раствор должен быть прозрачным без видимых твердых частиц). Аналогичные операции повторяют со вторым тиглем.

Растворы охлаждают до комнатной температуры, небольшим количеством дистиллированной воды ополаскивают внутренние стенки стакана. Количественно переводят растворы через воронки в мерные колбы вместимостью 200–250 мл (тигель следует придерживать в стакане стеклянной палочкой), для чего после перенесения раствора обмывают стаканы с тиглями (аккуратно, чтобы не разбить стакан) не менее трех раз небольшими порциями (чтобы не превысить итоговый объем) дистиллированной воды и присоединяют промывные воды к основному раствору, доводят до метки раствор в мерных колбах дистиллированной водой и перемешивают. Полученные растворы должны быть прозрачными без видимых твердых частиц.

Полученные растворы для хранения переливают в пластиковые емкости (предварительно ополоснутые небольшой порцией анализируемого раствора) с крышками. На емкости наклеивают этикетки, на которых указывают шифр (номер) пробы и массу используемой навески пробы.

В качестве анализируемого раствора используется раствор, полученный после сплавления бокситов. Аликвотную пробу анализируемого раствора объемом 5–25 мл (в зависимости от содержания Fe, на титрование раствора пробы должно пойти не менее 2/3 номинального объема бюретки) отбирают с помощью мерной пипетки в коническую колбу для титрования. Разбавляют раствор в мерной колбе до объема ≈ 50 мл дистиллированной водой. Градуированной мерной пипеткой добавляют 3 мл 20% раствора сульфосалициловой кислоты (не допускается соприкосновение носика пипетки и анализируемого раствора) и перемешивают. Если раствор имеет красно-лиловую окраску, его нейтрализуют раствором NH_3 , который добавляют

по каплям (сначала раствором NH_3 (1:1), затем более разбавленным раствором NH_3 (1:4)) до появления красно-бурого цвета. Различие оттенков проявляется наиболее четко на фоне белого листа бумаги при наблюдении раствора под наклоном. Изменение окраски должно произойти от 1 капли раствора NH_3 (1:4). Затем добавляют еще 3 мл раствора сульфосалициловой кислоты (для создания $\text{pH} \sim 1.5\text{--}2$). При этом раствор должен приобрести снова красно-лиловый цвет. Раствор нагревают до $40\text{--}50^\circ\text{C}$ (горлышко колбы должно быть горячим, но настолько, чтобы колбу можно было держать в руках) и медленно титруют раствором трилона Б из бюретки до появления желтой окраски раствора.

По окончании первого титрования делают заключение о выборе оптимальной аликвоты анализируемого раствора. Операции титрования повторяют таким образом, чтобы всего было проведено 4 параллельных определения (по 2 на каждую из исходных навесок боксита).

Затем по аналогичной схеме проводят титрование «холостой пробы» (выдается преподавателем), которая была получена по вышеописанной схеме щелочного сплавления без добавления пробы. Проводят два параллельных титрования, используя выбранный ранее оптимальный объем аликвоты.

Если расхождение между титрованиями «холостой пробы» не превышает 1%, то вычисляют среднее значение, которое затем используют для уточнения результата по определению содержания Fe. Если раствор «холостой пробы» не имеет красной окраски после добавления сульфосалициловой кислоты, то содержание Fe оценивается как меньше предела обнаружения (фактически приравнивается к нулю).

По результатам титрования рассчитывают массовую концентрацию Fe в боксите в пересчете на Fe_2O_3 (%) и проводят метрологическую обработку результатов анализа. Если относительное расхождение между параллельными определениями одного раствора превышает 1%, необходимо исключить то определение, для которого наблюдается выпадающий результат, и повторить титрование соответствующей пробы. Если относительное расхождение между параллельными определениями различных растворов превышает 4%, необходимо повторить этап пробоподготовки (предварительно можно исключить то определение, для которого наблюдается выпадающий результат, и повторить титрование соответствующей пробы).

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Любой химический анализ подвержен действию множества факторов, которые могут приводить к изменению аналитического сигнала. Отличие результата анализа от истинного значения определяемой величины называется погрешностью. Поскольку истинное значение определяемой величины, как правило, неизвестно, для расчёта погрешности используется принятое опорное значение, которое получают следующим образом:

- теоретически;
- экспериментально на основании экспериментальных работ какой-либо национальной или международной организации;
- согласованно на основании совместных экспериментальных работ разных лабораторий.

Погрешность результата химического анализа складывается из суммы систематических и случайных погрешностей, возникающих при выполнении всех этапов анализа. При этом погрешность может выражаться в единицах определяемой величины (абсолютная погрешность, Δ) и в относительных единицах (относительная погрешность, выраженная отношением абсолютной погрешности к значению определяемой величины, δ).

Систематические погрешности вызываются разнообразными причинами, действие которых может быть установлено. Основным признаком систематической погрешности является её постоянство или закономерное изменение при проведении серии определений.

В зависимости от наличия априорной информации о величине и причине возникновения систематические погрешности делятся на три типа. К систематическим погрешностям первого типа относятся погрешности известной природы, значения которых могут быть рассчитаны априорно. Такие систематические погрешности в метрологии называют исключенными систематическими погрешностями. Исключаются они путем введения поправки в результат измерения. К погрешностям первого типа можно отнести индикаторную погрешность в титриметрии, обусловленную тем, что точка эквивалентно-

сти не совпадает с точкой перехода окраски индикатора. Индикаторную погрешность можно рассчитать предварительно и затем внести поправку в результат анализа.

Ко второму типу систематических погрешностей относятся погрешности известной природы, например, систематические погрешности средств измерений, значения которых могут быть оценены в ходе выполнения измерения или при постановке специального эксперимента. С этими погрешностями в зависимости от ситуации поступают двояким образом: либо находят абсолютные значения этих погрешностей и вносят соответствующие поправки в результат измерения, либо считают их составной частью так называемой неисключенной систематической погрешности, то есть систематической погрешности, которая присутствует в результате измерения. Выбор того или иного варианта обусловлен заданной точностью результата анализа и трудоемкостью определения подобных систематических погрешностей.

К третьему типу систематических погрешностей относят погрешности, причины и значения которых не известны экспериментатору. Эти погрешности относят к неисключенным систематическим погрешностям. Основным источником систематических погрешностей третьего типа, то есть неизвестной природы, является наличие в пробе примесей компонентов, оказывающих влияние на результат анализа, то есть их причиной является недостаточная селективность выбранного метода анализа.

В общем случае неисключенная систематическая погрешность результата измерений образуется из составляющих, вносимых:

- средствами измерений,
- процедурой (методом) измерений;
- другими источниками, например, чистотой реактивов.

Выявить причины возникновения неисключенных систематических погрешностей удастся далеко не всегда. Однако всегда есть возможность оценить и учесть вклад этих погрешностей в общую погрешность результата анализа. Двумя основными способами оценки неисключенных систематических погрешностей являются расчетный и экспериментально-расчетный. Расчетный способ основан на расчете суммарной неисключенной систематической погрешности, исходя из соответствующих погрешностей ее составляющих без проведения экспериментальных исследований. В этом случае неисключенная си-

систематическая погрешность θ является суперпозицией её составляющих (θ_i) и вычисляется по формуле:

$$\theta = 1,1 \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n \theta_i^2}.$$

Экспериментально-расчетный способ основан на сопоставлении экспериментально полученного результата измерений с опорным значением измеряемой величины.

Случайные погрешности вызываются большим количеством факторов, эффекты действия которых нельзя выделить и учесть в отдельности. Случайные погрешности являются неустранимыми и их нельзя исключить. Однако их можно уменьшить за счёт выполнения большого количества параллельных определений.

На практике для оценки разброса результатов анализа используют среднее квадратическое отклонение (СКО) (S), которое может быть рассчитано по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}},$$

где x_i — i -ый результат анализа; \bar{x} — среднеарифметическое значение определяемой величины; n — число параллельных определений.

СКО имеет размерность аналогичную определяемой величине. Кроме того, используют относительное среднее квадратическое отклонение ($S_r\%$), которое может быть рассчитано по формуле:

$$S_r = \frac{S \cdot 100}{\bar{x}}$$

Используя величины E и СКО, возможно оценить диапазон значений, в котором с заданной вероятностью P может находиться результат химического анализа при условии, что систематической погрешностью можно пренебречь. Эта вероятность P называется доверительной вероятностью, а соответствующий ей интервал значений — доверительным интервалом, который позволяет оценить случайную погрешность.

Доверительный интервал ε (при нормальном распределении определяемой величины) рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon = \frac{tS}{\sqrt{n}}$$

где t —коэффициент Стьюдента; S —СКО; n —число параллельных определений.

Численные значения t зависят от двух параметров: доверительной вероятности P и числа параллельных определений n (табл. 10). Для большинства химико-аналитических задач оптимальным значением P является 0,95.

Таблица 10

Коэффициенты Стьюдента при доверительной вероятности $P = 0.95$

n	t	n	t
2	12.71	7	2.45
3	4.30	8	2.37
4	3.18	9	2.31
5	2.78	10	2.26
6	2.57	11	2.23

С понятиями систематической и случайной погрешностей тесно связаны показатели точности: правильность и прецизионность (ГОСТ Р ИСО 5725–1–2002).

Точность— степень близости результата измерений к истинному значению определяемой величины (принятому опорному значению определяемой величины). Точность включает сочетание случайных составляющих и общей систематической погрешности.

Правильность— степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений, к истинному значению определяемой величины (принятому опорному значению определяемой величины). Показателем правильности обычно является значение систематической погрешности.

Прецизионность— степень близости друг к другу независимых результатов химического анализа, полученных в конкретных установленных условиях. Прецизионность включает повторяемость и воспроизводимость как два крайних случая.

Повторяемость (сходимость)— прецизионность в условиях, при которых результаты химического анализа получаются одним и тем же методом, одним аналитиком, с использованием одного и того же

оборудования в пределах короткого промежутка времени.

Воспроизводимость — прецизионность в условиях, при которых результаты химического анализа получаются одним и тем же методом, но в разных лабораториях, разными аналитиками, с использованием различного оборудования.

Расчёт общей погрешности (Δ) химического анализа проводят по следующим формулам:

$$\begin{aligned}\Delta &= K S_{\Sigma} \\ S_{\Sigma} &= \sqrt{S_{\Theta}^2 + S_{\bar{X}}^2} \\ S_{\Theta} &= \frac{\Theta_{\Sigma}}{k\sqrt{3}} \\ S_{\bar{X}} &= \frac{S}{\sqrt{n}} \\ K &= \frac{\varepsilon + \Theta_{\Sigma}}{S_{\bar{X}} + S_{\Theta}}\end{aligned}$$

где K — коэффициент, зависящий от соотношения случайной и систематической погрешностей,

S_{Σ} — суммарное среднеквадратическое отклонение измеряемой величины,

S_{Θ} — среднеквадратическое отклонение неисключенной систематической погрешности,

k — коэффициент, зависящий от количества источников систематической погрешности, для 1–2 источников погрешности $k=1$, для 3 и более источников **при** $P=0.95$ $k=1.1$,

$S_{\bar{X}}$ — суммарное среднеквадратическое отклонение среднего значения измеряемой величины.

В ряде случаев расчеты можно упростить. Так, если $\Theta / S_{\bar{X}} < 0.8$, то неисключенной систематической погрешностью пренебрегают по сравнению со случайной и принимают, что границы общей погрешности определяются только случайной погрешностью, тогда: $\Delta = \varepsilon$.

Если же $\Theta / S_{\bar{X}} > 8$, то пренебрегают случайной погрешностью и принимают, что границы общей погрешности определяются только неисключенной систематической погрешностью:

$$\Delta = \theta.$$

Независимо от способа вычисления Δ результат химического анализа записывают в следующем виде:

$$\bar{x} \pm \Delta$$

где \bar{x} — среднеарифметический результат химического анализа.

При этом \bar{x} и Δ выражаются в одинаковых единицах физических величин.

В представляемых результатах анализа и их погрешностей оставляется такое количество значащих цифр, которое адекватно отражает их точность, при этом используются общеизвестные математические правила округления. Существуют три общих правила округления рассчитанного значения погрешности и полученного экспериментально результата анализа.

1. Абсолютная погрешность результата анализа указывается двумя значащими цифрами, если первая из них равна 1 или 2, и одной, — если первая равна 3 и более.

2. Результат анализа округляется до того же десятичного разряда, которым оканчивается округленное значение абсолютной погрешности.

3. Округление производится лишь в окончательном результате, а все промежуточные вычисления проводят с несколькими лишними значащими цифрами.

Например, неправильно представлять результаты анализа в виде (15.32 ± 0.4) мг/л или (15 ± 0.4) мг/л. При абсолютной погрешности результата анализа 0,4 мг/л правильным представлением результата анализа является (15.3 ± 0.4) мг/л.

Пример. Рассмотрим вышеописанную схему оценивания общей погрешности на примере титриметрического определения концентрации соляной кислоты.

Методика предполагает титрование трёх аликвот анализируемого раствора соляной кислоты раствором гидроксида натрия. При этом проводят предварительное определение концентрации раствора гидроксида натрия титрованием трёх навесок щавелевой кислоты (стандартизация).

При оценивании общей погрешности следует опираться на уравнения, которые используются при обработке результатов химического анализа. В рассматриваемом случае используются два основных уравнения.

При стандартизации раствора гидроксида натрия используют формулу:

$$C_{NaOH} = \frac{m}{M_r \cdot f \cdot V_{NaOH}}$$

где C_{NaOH} — молярная концентрации вещества эквивалента раствора гидроксида натрия; m — масса навески щавелевой кислоты; M_r — молярная масса щавелевой кислоты; f — фактор эквивалентности щавелевой кислоты; V_{NaOH} — объём раствора $NaOH$, пошедший на титрование навески щавелевой кислоты.

При определении концентрации раствора соляной кислоты используют формулу:

$$C_{HCl} = \frac{C_{NaOH} \cdot \tilde{V}_{NaOH}}{V_{HCl}}$$

где C_{HCl} — молярная концентрация вещества эквивалента раствора соляной кислоты; \tilde{V}_{NaOH} — объём раствора $NaOH$, пошедший на титрование аликвоты раствора соляной кислоты; V_{HCl} — объём аликвоты раствора соляной кислоты.

Таким образом, проводится измерение следующих параметров: m , V_{NaOH} , C_{NaOH} , \tilde{V}_{NaOH} и V_{HCl} .

В табл. 11 и 12 представлены полученные результаты определения концентрации гидроксида натрия и соляной кислоты.

Таблица 11

Результаты стандартизации раствора $NaOH$

k	m , г	V_{NaOH} мл	C_{NaOH} моль/л	\bar{C}_{NaOH} , моль/л
1	0,0919	20,2	0,101	0,101
2	0,0951	20,7	0,102	
3	0,0945	21,0	0,100	

1. На первом этапе оцениваем общую погрешность стандартизации раствора гидроксида натрия.

Результаты определения концентрации раствора HCl.

n	V_{HCl} , мл	\tilde{V}_{NaOH} , мл	C_{HCl} , моль/л	\bar{C}_{HCl} , моль/л
1	20,0	20,1	0,102	0,102
2	20,0	20,0	0,101	
3	20,0	20,1	0,102	

Неисключенную систематическую погрешность (θ_1 , моль/л) рассчитываем, подставляя в знаменатель те значения из серии параллельных измерений, которые позволят получить большее значение погрешности:

$$\Theta_1 = 1.1 \bar{C}_{NaOH} \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_{NaOH}}\right)^2} = 0.0011,$$

где Δm — предел погрешности используемых весов (для весов «ВЛР 200» 2 класса точности с пределом взвешивания 200 г Δm составляет $\pm 1.5 \cdot 10^{-4}$ г); ΔV_1 — предел погрешности бюретки вместимостью 50 мл, используемой при стандартизации раствора $NaOH$.

Оцениваем СКО результатов определения концентрации раствора $NaOH$ (S_1 , моль/л):

$$S_1 = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^i (C_i - \bar{C}_{NaOH})^2}{k-1}} =$$

$$= \sqrt{\frac{(0,101 - 0,101)^2 + (0,102 - 0,101)^2 + (0,100 - 0,101)^2}{3-1}} = 0,0012$$

где C_i — i -ый результат определения концентрации раствора $NaOH$, моль/л; \bar{C}_{NaOH} — среднеарифметический результат определения концентрации раствора $NaOH$, моль/л; k — число параллельных определений.

Соотношение $\frac{\theta_1}{S_1} = 0,9$, т.е. $0,8 < \frac{\theta_1}{S_1} < 8$, следовательно, общую

погрешность стандартизации раствора гидроксида натрия (Δ_1 , моль/л) рассчитываем по набору формул (общий случай).

$$S_{\Sigma} = 0.00094$$

$$S_{\Theta} = 0.00064$$

$$S_{\bar{x}} = 0.00069$$

$$\varepsilon = 0.0030$$

$$K = 3.12.$$

На втором этапе оцениваем общую погрешность определения концентрации соляной кислоты.

Неисключенную систематическую погрешность (θ_2 , моль/л) рассчитываем:

$$\begin{aligned} \theta_2 &= 1,1 \cdot \bar{C}_{HCl} \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{\bar{C}_{NaOH}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_2}{V_{HCl}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_3}{\bar{V}_{NaOH}}\right)^2} = \\ &= 1,1 \cdot 0,102 \sqrt{\left(\frac{0,0032}{0,101}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{20,0}\right)^2} = 0,0036 \end{aligned}$$

где ΔV_2 — предел погрешности пипетки вместимостью 20 мл, используемой при отборе аликвоты раствора HCl (табл. 7); ΔV_3 — предел погрешности бюретки вместимостью 50 мл, используемой при титровании раствора HCl (табл. 6).

Рассчитываем СКО результатов определения концентрации HCl (S_2 , моль/л):

$$\begin{aligned} S_2 &= \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (C_k - \bar{C}_{HCl})^2}{n-1}} = \\ &= \sqrt{\frac{(0,102 - 0,102)^2 + (0,101 - 0,102)^2 + (0,102 - 0,102)^2}{3-1}} = 0,0012 \end{aligned}$$

где C_k — k -ый результат определения концентрации раствора HCl , моль/л; \bar{C}_{HCl} — среднееарифметический результат определения концентрации раствора HCl , моль/л; n — число параллельных определений.

Соотношение $\frac{\theta_2}{S_2} = 3$, т. е. $0,8 < \frac{\theta_2}{S_2} < 8$, следовательно, общую по-

грешность определения концентрации раствора соляной кислоты (Δ_2 , моль/л) рассчитываем также по набору формул (общий случай).

$$S_{\Sigma} = 0.0020$$

$$S_{\Theta} = 0.0019$$

$$S_{\bar{x}} = 0.0007$$

$$\varepsilon = 0.0030$$

$$K = 2.5$$

$$\Delta = 0.005$$

Результат химического анализа записываем:

$$(0,102 \pm 0,005) \text{ моль/л}$$

или $0,102 \text{ моль/л}$, $\delta = \pm 5\%$.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия. Ред. Москвин Л. Н. С-Пб.: Академия, 2008. Т. 1.
2. Аналитическая химия. Ред. Москвин Л. Н. С-Пб.: Академия, 2010. Т. 3.
3. Кристиан Г. Аналитическая химия. М.: Бином, 2009. Т. 1.
4. Основы аналитической химии. Ред. Золотов Ю. А. М.: Высшая школа, 1999. Т. 1–2.
5. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. М.: Мир, 1979. Т. 1
6. Карпов Ю. А., Савостин А. П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: Бином, 2003.
7. Родинков О. В., Бокач Н. А., Булатов А. В. Основы метрологии физико-химических измерений и химического анализа. С-Пб.: ВВМ, 2010.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица

Соотношение плотности и концентрации водных растворов соляной кислоты.

Плотность при 20 °С, г/см ³	Концентрация HCl, %	Плотность при 20 °С, г/см ³	Концентрация HCl, %
1,010	2,4	1,105	21,4
1,015	3,4	1,110	22,3
1,020	4,4	1,115	23,3
1,025	5,4	1,120	24,3
1,030	6,4	1,125	25,2
1,035	7,5	1,130	26,2
1,040	8,5	1,135	27,2
1,045	9,5	1,140	28,2
1,050	10,5	1,145	29,2
1,055	11,5	1,150	30,2
1,060	12,5	1,155	31,2
1,065	13,5	1,160	32,2
1,070	14,5	1,165	33,2
1,075	15,5	1,170	34,2
1,080	16,5	1,175	35,2
1,085	17,4	1,180	36,2
1,090	18,4	1,185	37,3
1,095	19,4	1,190	38,3
1,100	20,4	1,195	39,4

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица

Соотношение плотности и концентрации водных растворов гидроксида натрия.

Плотность при 20 °С, г/см ³	Концентрация NaOH, %	Плотность при 20 °С, г/см ³	Концентрация NaOH, %
1,050	4,7	1,290	26,5
1,060	5,6	1,300	27,4
1,070	6,5	1,310	28,3
1,080	7,4	1,320	29,3
1,090	8,3	1,330	30,2
1,100	9,2	1,340	31,1
1,110	10,1	1,350	32,1
1,120	11,01	1,360	33,1
1,130	11,9	1,370	34,0
1,140	12,8	1,380	35,0
1,150	13,7	1,390	36,0
1,160	14,6	1,400	37,0
1,170	15,5	1,410	38,0
1,180	16,4	1,420	39,0
1,190	17,3	1,430	40,0
1,200	18,3	1,440	41,0
1,210	19,2	1,450	42,1
1,220	20,1	1,460	43,1
1,230	21,0	1,470	44,2
1,240	21,9	1,480	45,2
1,250	22,8	1,490	46,3
1,260	23,7	1,500	47,3
1,270	24,6	1,510	48,4
1,280	25,6	1,520	49,4

Учебное издание

Булатов Андрей Васильевич
Савинов Сергей Сергеевич
Тимофеева Ирина Игоревна
Кучумова Ирина Дмитриевна
Якимова Нина Михайловна
Зеймаль Айна Евгеньевна

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ I, ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие

Компьютерная верстка: *Тимофеева И. И., Мещерин В. В.*

Подписано в печать 03.04.2022. Формат 60 × 84^{1/16}.
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 4,88. Тираж 100 экз. Заказ № 1701.

Отпечатано в Издательстве ВВМ.
198095, Санкт-Петербург, ул. Швецова, 41.