

А. В. Булатов, А. Е. Зеймаль, Д. Н. Николаева,  
В. В. Никоноров, Н. В. Свиридова

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
К ПРАКТИКУМУ  
«ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
АНАЛИЗА»

Санкт-Петербург  
ВВМ  
2010

*Рекомендовано Ученым советом  
Химического факультета СПбГУ*

Рецензент:

доктор хим. наук, проф. *Карцова А. А.*

**Булатов А. В., Зеймаль А. Е., Николаева Д. Н., Никоноров В. В., Свиридова Н. В.**

Б90      Методические указания к практикуму «Химические методы анализа»: Учебное пособие. — СПб.: ВВМ, 2010. — 54 с.

ISBN 978-5-9651-0485-7

В методических указаниях кратко изложены основные представления о методах 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.

Методические указания предназначены для студентов химического факультета СПбГУ.

© А. В. Булатов, А. Е. Зеймаль,  
Д. Н. Николаева, В. В. Никоноров,  
Н. В. Свиридова, 2010

ISBN 978-5-9651-0485-7

© Издательство «ВВМ», 2010

## СОДЕРЖАНИЕ

1.	ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА . . . . .	4
	<b>Работа 1.</b> Гравиметрическое определение содержания сульфат-ионов . . . . .	5
2.	ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА . . . . .	7
2.1.	МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ . . . . .	9
	<b>Работа 2.</b> Определение содержания кислоты или основания методом кислотно-основного титрования . . . . .	13
	<b>Работа 3.</b> Определение содержания гидроксида натрия и карбоната натрия при их совместном присутствии . . . . .	16
2.2.	МЕТОД КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ . . . . .	18
	<b>Работа 4.</b> Комплексонометрическое определение содержания ионов никеля . . . . .	22
	<b>Работа 5.</b> Комплексонометрическое раздельное определение ионов кальция и магния в смеси и общей жёсткости . . . . .	23
	<b>Работа 6.</b> Комплексонометрическое определение содержания ионов железа (III) и алюминия . . . . .	25
2.3.	МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ . . . . .	27
2.3.1.	Дихроматометрия . . . . .	30
	<b>Работа 7.</b> Дихроматометрическое определение ионов железа (II) . . . . .	30
2.3.2.	Перманганатометрия . . . . .	31
	<b>Работа 8.</b> Перманганатометрическое определение ионов кальция. . . . .	32
	<b>Работа 9.</b> Реверсивное определение нитрит-ионов . . . . .	34
2.3.3.	Иодометрия . . . . .	34
	<b>Работа 10.</b> Иодометрическое определение ионов меди (II). . . . .	35
3.	Обработка результатов химического анализа . . . . .	38
4.	Рекомендуемая литература . . . . .	47
5.	<i>Приложения</i> . . . . .	48

---

---

# 1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

*Гравиметрический анализ* основан на измерении массы вещества известного состава, химически связанного с определяемым компонентом (*аналитом*). Обычно определяемый компонент вступает в химическую реакцию с реагентом, называемым *осадителем*. Образующийся при этом малорастворимый продукт реакции (*форма осадения*) переносят из раствора на фильтр, промывают, высушивают или прокаливают, после чего взвешивают осадок известного химического состава (*форма взвешивания*).

Расчет результатов по данным гравиметрического анализа производится следующим образом:

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

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.

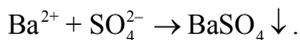
Отношение

$$\frac{M_r(X) \cdot n}{M_r(X_n A_m)} = F$$

называется гравиметрическим фактором.

## Работа 1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФАТ-ИОНОВ

Определение содержания сульфат-ионов основано на реакции:



### *Проведение анализа*

Анализируемый раствор, содержащий сульфат-ионы, доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе объёмом 100–200–250 мл и тщательно перемешивают. Три аликвоты приготовленного раствора по 10–20–25 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 по 100 мл дистиллированной воды и по 10 мл 2 М раствора соляной кислоты.

Рассчитывают необходимый для осаждения сульфат-ионов объём 10 %-ного раствора хлорида бария, исходя из предположения, что в каждом стакане образуется не более 0,5 г осадка сульфата бария. Рассчитанный объём раствора хлорида бария 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 анализа, 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 приступать к операции фильтрования. Если раствор мутнеет, то добавляют 1 мл осадителя, перемешивают, нагревают и спустя 1 ч вновь проверяют полноту осаждения  $\text{BaSO}_4$ .

Прозрачный раствор отфильтровывают через плотный беззольный фильтр («синяя лента»), а осадок промывают 4 раза декантацией холодной дистиллированной водой порциями по 20 мл. Затем осадок сульфата бария количественно переносят на фильтр. Части-

цы 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 реакции промывных вод на хлорид-ион (проба с нитратом серебра). Несколько капель из последней порции фильтрата помещают в пробирку и добавляют 2 капли раствора нитрата серебра. Если раствор не мутнеет — можно считать, что промывание закончено.

Фильтр на воронке подсушивают до слегка влажного состояния в сушильном шкафу при температуре 110 °С, затем плотно сворачивают и помещают в фарфоровый тигель. Фильтр с осадком в тигле осторожно озоляют в открытой муфельной печи, не позволяя фильтру вспыхнуть. Далее тигли переводят в муфельную печь, нагретую до 800–900 °С, 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.

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 0,0005 г.

Далее из тиглей удаляют содержимое (тигли не мыть!!!), вытирают их фильтровальной бумагой и взвешивают на аналитических весах пустыми. Рассчитывают массу осадка сульфата бария в каждом тигле, содержание сульфат-ионов в пробе (г) и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

---

---

---

## 2. 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 принципу 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, комплексонометрическое, 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.

### Формулы для расчётов в титриметрии

Способ титрования	Формулы для расчёта	Принятые обозначения
Прямое $n_X = n_T$	$m_X = \frac{V_K \cdot M_r \cdot f \cdot C_T \cdot V_T}{V_X}$	$n_X, t_3, c_{ST_1}, c_{ST_2}$ — количество эквивалентов аналита, титранта, заместителя, 1-го и 2-го стандартных веществ, моль; $m_X$ — масса аналита в объёме колбы, г; $V_K$ — объём используемой мерной колбы, л; $V_X$ — объём аликвоты раствора аналита, л; $M_r$ — молярная масса аналита, г/моль; $f$ — фактор эквивалентности аналита; $C_T$ — молярная концентрация эквивалента раствора титранта, М;
Реверсивное $n_X = n_{cT_1}$	$m_X = \frac{V_K \cdot M_r \cdot f \cdot C_{cT_1} \cdot V_{cT_1}}{V_K}$	$V_T$ — объём раствора титранта, пошедший на титрование аликвоты раствора аналита, л; $C_{cT_1}$ — молярная концентрация эквивалента первого стандартного раствора, М;
Обратное $n_X = n_{cT_1} - n_{cT_2}$	$m_X = \frac{V_K \cdot M_r \cdot f \cdot (C_{cT_1} \cdot V_{cT_1} - C_{cT_2} \cdot V_{cT_2})}{V_X}$	$V_{cT_1}$ — объём аликвоты первого стандартного раствора, л; $C_{cT_2}$ — молярная концентрация эквивалента второго стандартного раствора, М;
Заместителя $n_X = n_3 = n_T$	$m_X = \frac{V_K \cdot M_r \cdot f \cdot C_T \cdot V_T}{V_X}$	$V_{cT_2}$ — объём второго стандартного раствора, пошедший на титрование избытка первого стандартного раствора, л.

В титриметрии для выражения концентрации веществ наиболее часто используют молярную концентрацию эквивалента ( $C_X(f)$ , моль/л, М):

$$C_X(f) = \frac{m_X}{V \cdot M_r(X) f},$$

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 соответствует 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 можно осуществлять по формулам, приведенным в табл. 1.

## 2.1. 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 рН при кислотно-основном титровании описывается кривой титрования, построенной в координатах рН — объём раствора титранта.

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 эквивалента раствора гидроксида натрия, М;  $V_T$  — добавленный объём раствора титранта — гидроксида натрия, мл;  $C_0$  — молярная концентрация эквивалента раствора кислоты НА, М;  $V_0$  — объём аликвоты раствора кислоты НА, мл.

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



Для HA записываем концентрационную константу диссоциации:

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

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

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

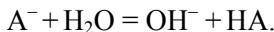
При  $0 < F < 1$  образуется буферный раствор, состоящий из слабой кислоты HA и её соли NaA. Концентрации кислоты HA и соли NaA при заданном  $V_T$  равны:

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

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 константу 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 рН раствора обусловлено диссоциацией сильного основания — титранта:



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

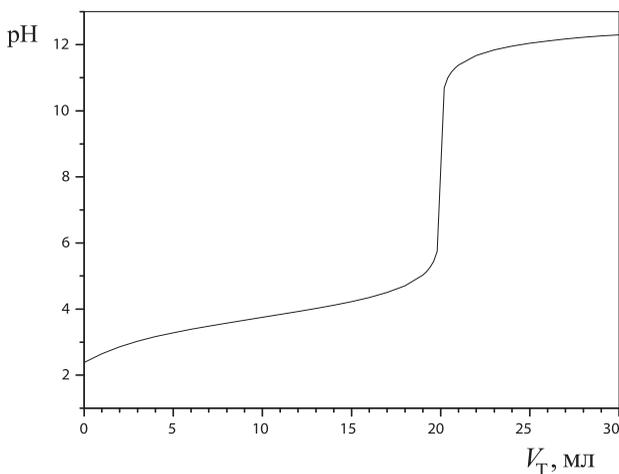
где

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{T}}V_{\text{T}} - C_0V_0}{V_0 + V_{\text{T}}}.$$

Типичная кривая титрования одноосновной слабой кислоты сильным основанием представлена на рис. 1. Зависимость имеет S-образный вид с минимальным наклоном в максимуме буферной емкости системы (*буферная область*). Далее наблюдается резкое изменение рН (*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 не применим 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 кислотности.



**Рис. 1.** Кривая титрования 0,1 М раствора НСООН 0,1 М раствором NaOH

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:

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

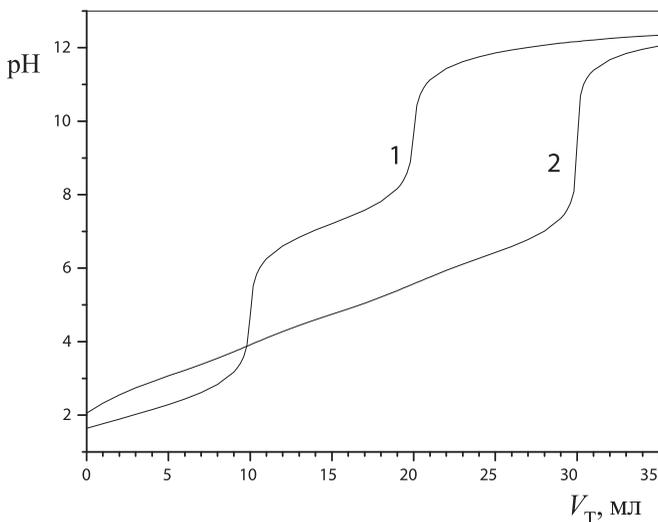
Выразим  $[\text{A}^{3-}]$ :

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

После подстановки в уравнение электронейтральности получаем:

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

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  $[\text{H}^+]$  и находить соответствующие им объемы титранта  $V_T$ . При желании по предложенному алгоритму можно построить кривые для любых случаев кислотно-основного титрования



**Рис. 2.** Кривые титрования 0,1 М растворов фосфорной кислоты (1) и лимонной кислоты (2) 0,1 М раствором NaOH

(рис. 2). Построение кривых кислотно-основного титрования позволяет по заданной погрешности определения оценить величину скачка титрования, а значит и корректно выбрать титрант и индикатор.

## **Работа 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОТЫ ИЛИ ОСНОВАНИЯ МЕТОДОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ**

Анализируемый раствор доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе объёмом 100–200–250 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 М, предварительно рассчитывают, какой объём кислоты или щёлочи, массовая концентрация и плотность которых известны (приложения 2 и 3), необходимо

отобрать, чтобы приготовить 500 мл раствора с заданной концентрацией. Рассчитанный объём отбирают с помощью мерного цилиндра и переносят в колбу объёмом 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 объём раствора титранта, составляющий 0,4–0,6 объёма используемой бюретки.

#### *Стандартизация раствора кислоты*

Карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $M_r = 105,99$  г/моль ( $f = 1$  или  $f = 1/2$ ).

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  $(0,9 \div 1,1) m_{\text{расч}}$ . Навески 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 оранжево-красную 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 ( $f = 1$ );

На аналитических весах методом отсыпания в колбы для титрования взвешивают 3 навески выбранного первичного стандартного вещества с точностью до 0,0001 г, стараясь при этом попасть в интервал  $(0,9 \div 1,1) m_{\text{расч}}$ . Навески растворяют в 30 мл дистиллированной воды, добавляют 3 капли раствора фенолфталеина и титруют стандартизируемым раствором щёлочи до появления не исчезающей розовой окраски.

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 колбы для титрования отбирают три аликвоты анализируемого раствора кислоты (основания) объемом 10–20–25 мл, добавляют 3 капли соответствующего индикатора (табл. 2).

*Таблица 2*

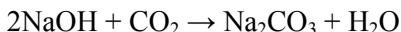
**Интервалы перехода окраски pH индикаторов**

Индикатор	Окраска		pH
	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

Исследуемый раствор титруют раствором кислоты или щёлочи известной концентрации до изменения окраски индикатора. По результатам трёх параллельных определений рассчитывают содержание кислоты (основания) в объёме мерной колбы (в граммах) и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

### Работа 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ И КАРБОНАТА НАТРИЯ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

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

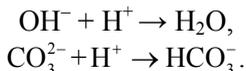


Поэтому гидроксид натрия, как в твердом состоянии, так и в растворе, содержит примеси карбоната натрия. Определение содержания гидроксида и карбоната натрия в смеси можно провести двумя способами:

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

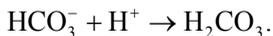
#### *Способ фиксирования двух точек эквивалентности*

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  $\text{HCO}_3^-$  (pH=8,3) и фиксируется с помощью фенолфталеина. Таким образом,  $V_1$  — объём 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  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (pH=3,8) и фиксируется с помощью метилового оранжевого. В этом случае  $V_2$  — объём кислоты, пошедший на нейтрализацию щёлочи и перевода карбонат-ионов в угольную кислоту. Объём, израсходованный на титрование  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , равен  $2(V_2 - V_1)$ . Объём, израсходованный на титрование щелочи, можно найти по разности  $2(V_1 - V_2)$ .

Рассмотренный способ определения характеризуется невысокой точностью, в первую очередь связанной с фиксированием первой точки эквивалентности. Одной из причин, понижающих точность определения, является поглощение  $\text{CO}_2$  из воздуха, в результате чего часть щелочи превращается в карбонат. Кроме того, под действием углекислого газа фенолфталеин может обесцвечиваться раньше, чем наступит точка эквивалентности.

Для повышения точности анализа рекомендуется:

1. Анализируемый раствор разбавлять прокипяченной водой, не содержащей  $\text{CO}_2$ ;
2. Аликвоту пробы отбирать быстро и сразу же титровать;
3. Избегать сильного перемешивания раствора, способствующего поглощению  $\text{CO}_2$ ;
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  $\text{CO}_2$ .

*Проведение анализа.*

Анализируемый раствор, содержащий смесь  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , доводят до метки дистиллированной водой в колбе объемом 100–200–250 мл. В колбу для титрования отбирают аликвоту (10–20–25 мл) полученного раствора, прибавляют 6 капель раствора фенолфталеина и титруют стандартным раствором соляной кислоты до обесцвечивания малинового раствора ( $V_1$ ).

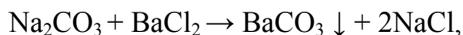
Затем прибавляют 2 капли раствора метилового оранжевого и продолжают титрование до перехода окраски из желтой в оранжевую ( $V_2$ ).

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  $\text{BaCO}_3$ . 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*

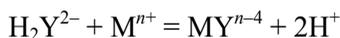
Анализируемый раствор, содержащий смесь  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , доводят до метки предварительно прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой в колбе вместимостью 100–200–250 мл. Аликвоту (10–20–25 мл) анализируемого раствора помещают в колбу для титрования, прибавляют 3 капли раствора метилового оранжевого и титруют раствором кислоты до перехода окраски из желтой в оранжевую.

Вновь отбирают аликвоту (10–20–25 мл) анализируемого раствора, прибавляют к ней 10 мл 10 %-ного 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.

## **2.2. Метод комплексонометрического титрования**

Метод основан на использовании в качестве титрантов полиаминополикарбоновых кислот. Комплексонами называются полиидентатные 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 этилендиамина тетрауксусной кислоты  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  (комплексон III или трилон Б), взаимодействующая с ионами металла  $\text{M}^{n+}$  в соотношении 1:1:



При этом в зависимости от  $\text{pH}$  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 <sub>4</sub> Y	H <sub>3</sub> Y <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> Y <sup>2-</sup>	HY <sup>3-</sup>	Y <sup>4-</sup>

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

Рассмотрим построение кривой комплексонометрического 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,  $M$ ;  $V_T$  — добавленный объем раствора титранта, мл;  $C_M$  — молярная концентрация раствора ионов металла,  $M$ ;  $V_M$  — объем аликвоты раствора ионов металла, мл.

При  $F=0$  в растворе могут присутствовать свободные ионы металла или ионы металла, образующиеся при диссоциации малоустойчивых комплексов (с аммиаком, роданидом и т. п. лигандами) присутствовавших в растворе изначально. Поэтому

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

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

При  $0 < F < 1$  ход кривой титрования описывается исходя из предположения, что ионы металла образуются при диссоциации акваили других присутствовавших в растворе изначально комплексов, а образующиеся 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 комплексопат. Ионы металла образуются только за счет его диссоциации.

Запишем концентрационную константу устойчивости  $\beta_{MY}$ :

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

При этом

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

Тогда

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

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

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

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

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:

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

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

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

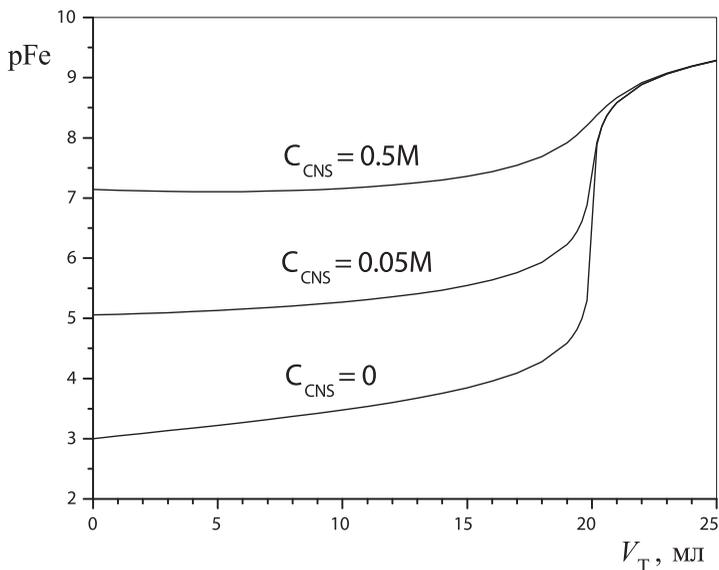
Выведенные формулы верны для всех практически значимых случаев комплексометрического титрования. Аналогичный алго-

ритм расчета может быть применен с использованием условной константы устойчивости комплексонов металлов:

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

Построение кривых комплексометрического титрования (рис. 3) позволяет выбрать условия определения тех или иных металлов: оптимальное значение рН, необходимость и концентрации посторонних комплексонов, оценить величину скачка титрования, а значит и корректно выбрать индикатор.

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



**Рис. 3.** Кривые титрования 0,001 М раствора Fe (III) 0,001 М раствором  $Na_2H_2Y$  в присутствии роданид-ионов (рН = 1,7)

Многие металлы склонны к образованию кинетически инертных гидроксокомплексов в нейтральных и слабощелочных средах. В таких случаях в состав буферного раствора вводят лиганд, конкурирующий с гидроксил-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 оттитровывают стандартным раствором соли другого металла (обычно цинка или кальция).

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

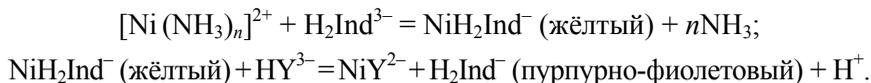
Таблица 3

**рН интервалы перехода окраски металлоиндикаторов**

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

**Работа 4. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ**

В основе методики определения содержания ионов никеля лежит реакция его взаимодействия с комплексом III в среде аммиачно-хлоридного буферного раствора (рН=9). При этом в конечной точке титрования происходит разрушение окрашенного комплекса никеля с мурексидом (Ind<sup>-</sup>), который используется в качестве металлоиндикатора:



*Стандартизация раствора комплексона III*

В колбы для титрования отбирают 3 аликвоты раствора комплексона III по 20 мл, добавляют по 10 мл аммиачно-хлоридного буфер-

ного раствора ( $\text{pH} = 9$ ). В каждую колбу добавляют на кончике шпателя эриохрома черного Т. Титруют раствор комплексона III 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.

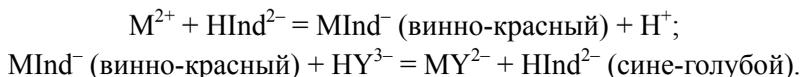
#### *Проведение анализа*

Анализируемый раствор доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе объемом 100–200–250 мл и тщательно перемешивают. Отбирают в колбы для титрования три аликвоты анализируемого раствора по 10–20–25 мл. В каждую 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 каждую колбу добавляют по 15 мл аммиачно-хлоридного буферного раствора ( $\text{pH} = 9$ ) и титруют раствором комплексона III до перехода окраски из жёлтой в пурпурно-фиолетовую окраску свободного мурексида.

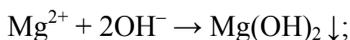
По результатам трёх параллельных определений рассчитывают содержание ионов никеля в объёме мерной колбы (в граммах) и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

#### **Работа 5. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В СМЕСИ.**

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



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



$\text{CaH}_2\text{Ind}^- \text{ (красный)} + \text{Y}^{4-} = \text{CaY}^{2-} + \text{H}_2\text{Ind}^{3-}$  (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. Определения проводят прямым титрованием пробы стандартным раствором комплексона (III) в слабощелочной среде в присутствии металлоиндикатора эриохрома чёрного Т. Различают временную и постоянную жесткость 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.

### *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 сине-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 100–200–250 мл и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования отбирают аликвотную пробу 10–20–25 мл, разбавляют дистиллированной водой до 40 мл, добавляют 10 мл аммиачно-хлоридного буферного раствора ( $\text{pH} = 10$ ) и на кончике шпателя эриохром чёрный Т. Раствор приобретает винно-красный цвет. Титруют раствором комплексона III 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, 10 мл 2 М раствора гидро-

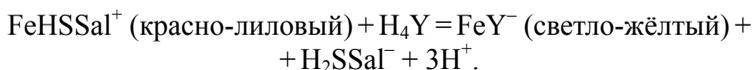
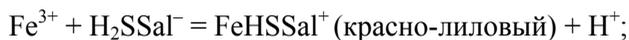
ксида натрия и на кончике шпателя металлоиндикатора мурексида. Раствор имеет пурпурно-фиолетовый цвет.

Затем в колбу для титрования отбирают аликвоту пробы (10–20–25 мл), разбавляют водой до 40 мл, прибавляют 8 мл 2 М раствора гидроксида натрия и на кончике шпателя мурексид. Титруют раствором комплексона III при тщательном перемешивании до перехода окраски из красной в пурпурно-фиолетовую, не отличающуюся от окраски раствора сравнения.

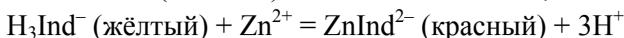
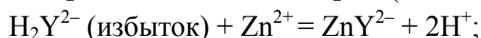
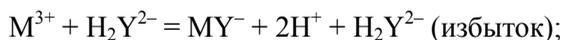
Проводят три параллельных определения. По данным титрования вычисляют содержание ионов кальция и магния (мг) в объеме мерной колбы и общую жёсткость воды  $J_{\text{общ}}$  (ммоль/л) Находят среднее значение  $J_{\text{общ}}$  и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

#### **Работа 6. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III) И АЛЮМИНИЯ**

Методика определения ионов железа (III) и алюминия двухстадийна. На первом этапе определяют содержание ионов железа (III) прямым титрованием стандартным раствором комплексона III 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 ( $\text{H}_3\text{SSal}$ ), которая используется в качестве металлоиндикатора:



На втором этапе определяют суммарное содержание ионов железа (III) и алюминия обратным титрованием. Для этого к пробе добавляют в стандартный раствор комплексона III, избыток которого оттитровывают стандартным раствором ацетата цинка в присутствии уротропина ( $\text{pH} = 5\text{--}6$ ). В конечной точке титрования происходит образование окрашенного комплекса ионов цинка с металлоиндикатором ксиленоловым оранжевым ( $\text{H}_3\text{Ind}^-$ ):



Содержание ионов алюминия определяют 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 100–200–250 мл и тщательно перемешивают.

На первом этапе проводят *определение содержания ионов железа (III)* в пробе. В колбы для титрования отбирают три аликвоты анализируемого раствора по 10–20–25 мл, в каждую колбу 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 осторожно 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  $pH = 1,7 \pm 0,1$ .

Приготовленные растворы нагревают приблизительно до 50 °С и медленно титруют раствором комплексона III до появления жёлтой или слабо-жёлтой 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 М раствор комплексона III. Результаты параллельных титрований должны различаться не более чем на 0,1 мл.

Далее выбирают 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 20–25–30 мл 0,025 М раствора комплексона III и нагревают раствор почти до кипения. Затем анализируемый раствор охлаждают под струей холодной водопроводной воды, добавляют 1 каплю раствора метилового оранжевого и по каплям приливают 2 М раствор аммиака до перехода окраски из розово-оранжевой в оранжевую (но не в жёлтую!), что соответствует рН около 4. Раствор кипятят ещё 2–3 мин для полного перехода металлов в комплексонаты, охлаждают водопроводной водой и добавляют 5 мл 20 %-ного раствора уротропинового буфера с рН 5,5 и на кончике шпателя — ксиленоловый оранжевый. Окраска раствора

должна быть жёлтой, характерной для свободного металлоиндикатора. При этом комплексон III 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 комплексона III недостаточно для связывания ионов алюминия и железа (III) в комплексонаты. В этом случае следует уменьшить объём аликвотной порции пробы и/или увеличить объём добавляемого раствора комплексона III и повторить вышеописанные операции.

Титруют приготовленный раствор, содержащий избыток комплексона III, 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 комплексона III или уменьшить объём аликвоты пробы.

Если объём аликвотной порции пробы был выбран правильно, то в колбы для титрования отбирают три аликвоты пробы и проводят *определение суммарного содержания ионов алюминия и железа (III)* по вышеописанной методике с учётом выбранных условий анализа.

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.

### 2.3. 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 окислителей используют перманганат калия, дихромат калия, йод, сульфат церия

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 по титруемому веществу и титранту:

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

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:

для исходных веществ  $\text{Fe}^{2+} = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ ;  
 для продуктов  $[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$ ;  $[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$ .

Подстановка их приводит к следующему выражению:

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

$$= 1,25 + \frac{0,059}{7} \lg \frac{[\text{H}^+]^{14} (V_0 + V_{\text{T}})}{2 \cdot f \cdot 2C_0 V_0} = 1,25 + \frac{0,059}{7} \lg \frac{3[\text{H}^+]^{14} (V_0 + V_{\text{T}})}{2C_0 V_0}.$$

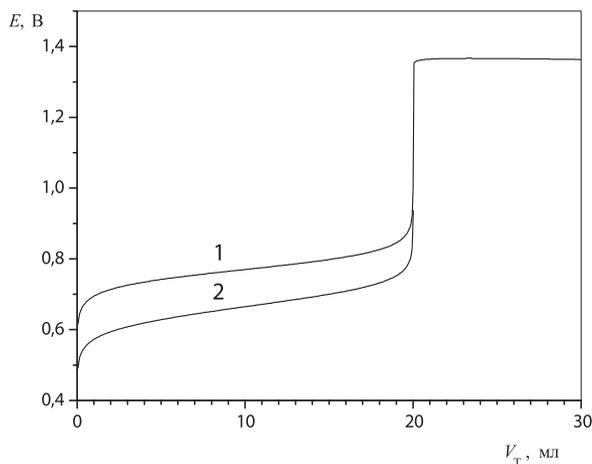
4. Ход кривой после точки эквивалентности определяется присутствующими в растворе в значимых концентрациях титрантом - дихроматом калия, сопряженным с ним продуктом реакции — хромом (III) и кислотой:

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

$$-1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{1/6 \cdot (C_{\text{T}}V_{\text{T}} - C_0V_0)[\text{H}^+]^{14}(V_0 + V_{\text{T}})^2}{(V_0 + V_{\text{T}})(1/3)^2 C_0^2 V_0^2} =$$

$$= 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{3(C_{\text{T}}V_{\text{T}} - C_0V_0)[\text{H}^+]^{14}(V_0 + V_{\text{T}})}{2C_0^2 V_0^2}.$$

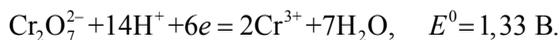
Кривые дихроматометрического титрования железа (II) в присутствии и отсутствии фосфорной кислоты приведены на рис. 4.



**Рис. 4.** Кривые титрования 0,01 М раствора Fe(II) 0,01 М раствором бихромата калия ( $f = 1/6$ ) в среде 3 М  $\text{HClO}_4$  (1) и 3 М  $\text{HCl}$  (2)

### 2.3.1. Дихрометрия

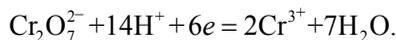
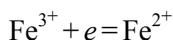
В кислых средах дихромат-ион восстанавливается до иона трехвалентного хрома:



Стандартные растворы бихромата готовят по точной навеске высокочистого препарата дихромата калия. Растворы устойчивы при хранении длительное время.

#### Работа 7. ДИХРОМАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (II)

В основе методики лежит реакция окисления ионов железа (II) дихромат-ионами, при этом конечная точка титрования устанавливается с помощью индикатора дифениламина в среде соляной и фосфорной кислот:



Добавление фосфорной кислоты необходимо для понижения равновесной концентрации Fe(III) за счет комплексообразования. Это приводит к смещению всего участка кривой титрования до точки эквивалентности в область меньших потенциалов. Стандартный потенциал, соответствующий переходу окраски индикатора дифениламина (-0,76 В) в этом случае совпадает с областью скачка титрования.

#### *Приготовление стандартного раствора дихромата калия*

Рассчитывают величину навески дихромата калия ( $m_{\text{расч}}$ ), необходимую для приготовления заданного объема (100–200–250 мл) раствора дихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,05 М ( $M_r(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294,24 \text{ г/моль}$ ,  $f = 1/6$ ).

В соответствующую мерную колбу, снабжённую воронкой, отсыпают рассчитанную навеску дихромата калия, стараясь попасть в интервал  $(0,9 \div 1,1) \cdot m_{\text{расч}}$ . Записывают точное значение массы навески. Растворяют навеску в дистиллированной воде, тщательно смы-

вая дихромат калия с воронки и горлышка мерной колбы, доводят объём раствора в колбе до метки дистиллированной водой. Полученный раствор тщательно перемешивают и рассчитывают точную концентрацию раствора дихромата калия. Переливают приготовленный раствор в сухую либо предварительно им ополоснутую колбу объемом 0,5 л.

### *Проведение анализа*

Анализируемый раствор доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе объемом 100–200–250 мл и тщательно перемешивают. В колбы для титрования отбирают три аликвоты анализируемого раствора по 10–20–25 мл. В каждую колбу добавляют по 10 мл раствора соляной кислоты (1:1), 5 мл раствора фосфорной кислоты (1:5) и 3 капли сернокислого раствора дифениламина.

Полученный раствор тщательно перемешивают и титруют раствором дихромата калия до тех пор, пока цвет раствора не перейдет из чисто-зеленого в серо-зеленый. После этого титрование продолжают медленно, добавляя по одной капле раствор титранта, пока не появится фиолетово-синее окрашивание раствора.

По результатам трёх титрований вычисляют массу ионов железа (II) в объёме мерной колбы и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

### 2.3.2. Перманганатометрия

В сильно кислых средах перманганат-ион восстанавливается до иона двухвалентного марганца:

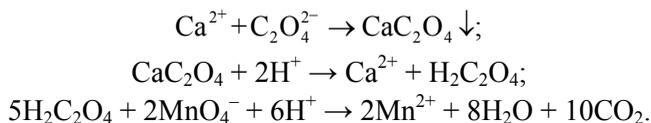


Твердый перманганат калия всегда загрязнен диоксидом марганца и поэтому приготовить стандартный раствор перманганата по точной навеске нельзя. Водные растворы перманганата недостаточно устойчивы из-за способности перманганат-иона окислять воду и примеси органических веществ, находящихся в ней. Разложение его ускоряется на свету, при нагревании, под действием кислот и оснований, диоксида марганца, ионов марганца (II). В отсутствие этих факторов раствор перманганата сохраняется довольно хорошо. Раствор готовится следующим образом: техническую навеску перманганата калия, взятую из расчета получения 0,05 М (1/5  $\text{KMnO}_4$ ) раствора, растворяют в необходимом ко-

личестве дистиллированной воды и дают отстояться в течение недели. Отстоявшийся раствор аккуратно сливают с осадка диоксида марганца и используют в дальнейшей работе.

### **Работа 8. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ**

Метод перманганатометрии может быть использован для косвенного определения веществ, не являющихся окислителями или восстановителями. Для этого применяют способ титрования заместителя. При определении ионов кальция последние количественно переводят в малорастворимое стехиометрическое соединение  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , в котором перманганатометрически определяют восстановитель оксалат-ион:



Содержание ионов кальция вычисляется по результатам определения содержания оксалат-ионов.

#### *Стандартизация раствора перманганата калия*

При стандартизации растворов  $\text{KMnO}_4$  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  $\text{KMnO}_4$  с молярной концентрацией эквивалента 0,05 М.

Каждую навеску растворяют в 20 мл дистиллированной воды, добавляют 20 мл 1 М 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  $\text{KMnO}_4$  ( $f=1/5$ ) 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*

Анализируемый раствор доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе объемом 100–200–250 мл и тщательно перемешивают. Три аликвоты 10–20–25 мл полученного раствора переносят в стаканы, добавляют по 10 мл 1 М раствора соляной кислоты и приблизительно по 100 мл дистиллированной воды. Затем в каждый стакан прибавляют по 2 капли раствора метилового оранжевого и 15 мл 3,5 %-ного раствора оксалата аммония.

Растворы нагревают почти до кипения, после чего при постоянном перемешивании добавляют из капельницы раствор аммиака (1 : 1) до перехода окраски из красной в жёлтую. При этом выпадает белый кристаллический осадок оксалата кальция. Стаканы оставляют при слабом нагревании до полного просветления раствора над осадком.

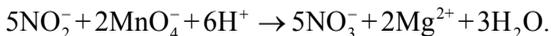
Проводят пробу на полноту осаждения раствором оксалата. Прозрачный маточный раствор отфильтровывают через фильтр «красная лента», количественно переносят осадок на фильтр и 4 раза промывают стаканы и осадок на фильтре тёплой дистиллированной водой для удаления хлорид-ионов и избытка оксалат-ионов. Затем фильтры с осадком помещают в те же стаканы, где проводилось осаждение, и добавляют 20 мл 1 М раствора серной кислотой. Содержимое стаканов нагревают до появления конденсата воды на их стенках (не до кипения!). При этом осадок оксалата кальция с фильтра растворяется.

Горячий исследуемый раствор титруют стандартным раствором перманганата калия до появления устойчивой в течение нескольких секунд слабо-розовой окраски всего объема раствора.

По результатам трёх титрований вычисляют массу ионов кальция (в пересчёте на оксид кальция в граммах) в объёме мерной колбы и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

## Работа 9. РЕВЕРСИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТ-ИОНОВ

Нитрит-ионы окисляются в кислой среде перманганат-ионами до  $\text{NO}_3^-$ :



В то же время в кислой среде протекает побочная реакция разложения нитрит-ионов:



Следствием протекания побочной реакции является получение заниженных результатов титрования. Поэтому для определения нитрит-ионов предложено использовать реверсивное титрование, которое предполагает титрование подкисленной аликвоты стандартного раствора перманганата калия анализируемым раствором нитрит-ионов.

*Стандартизация раствора перманганата калия.*

Производится в соответствии с работой 8.

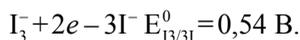
*Проведение анализа*

Анализируемый раствор доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе объемом 100–200–250 мл, тщательно перемешивают и заполняют им бюретку. В колбу для титрования отбирают 10–20–25 мл стандартного раствора перманганата калия, прибавляют 5–10–15 мл разбавленной (1 : 5) серной кислоты и нагревают раствор до 40–50 °С. Нагретый раствор медленно титруют раствором нитрит-ионов до обесцвечивания раствора.

По результатам трёх титрований вычисляют массу нитрит-ионов в объёме мерной колбы и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

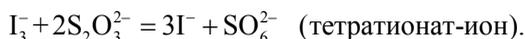
### 2.3.3. Иодометрия

Иодометрические методы основаны на реакции:

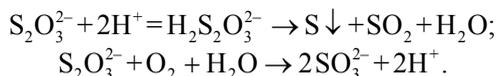


Иод является окислителем средней силы и поэтому данную систему используют как для определения окислителей, так и для опре-

деления восстановителей. Реализуют способы обратного титрования и титрования заместителя: к раствору определяемого восстановителя добавляют избыток раствора иода в иодиде калия (в воде растворимость иода не превышает 0,001 М) или к раствору определяемого окислителя добавляют избыток раствора иодида калия. В любом случае иодометрическое определение заканчивают титрованием находящегося в растворе иода стандартным раствором тиосульфата натрия:

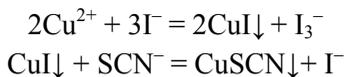


Конечную точку титрования устанавливают при помощи специфического индикатора — крахмала. Крахмал образует с иодом ярко окрашенный в синий цвет продукт — иод-крахмальный ассоциат (клатрат). Используемый для титрования тиосульфат натрия не является первичным стандартным веществом, так как его исходный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



## РАБОТА 10. ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ (II)

Ионы меди (II) в кислой среде восстанавливаются избытком иодид-ионов до меди (I) ( $\text{IP}_{\text{CuI}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$ ), которая в присутствии роданид-ионов образует малорастворимый  $\text{CuSCN}$  ( $\text{IP}_{\text{CuSCN}} = 4,8 \cdot 10^{-15}$ ).

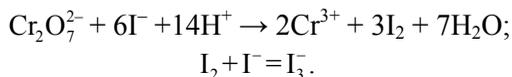


Выделившийся в окислительно-восстановительной реакции в стехиометрических количествах иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия.

### *Стандартизация растворов тиосульфата натрия*

Тиосульфат реагирует со всеми сильными окислителями нестехиометрично. Поэтому титровать его непосредственно тем же дихроматом калия нельзя и вынуждены прибегать к способу титрова-

ния заместителя. В аналитической практике для стандартизации раствора тиосульфата натрия используют иодометрический метод. Для получения иода используют стехиометрическую реакцию дихромата и иодида:



Выделившийся в эквивалентном дихромату количестве триодид-ионы оттитровывают раствором тиосульфата натрия. Т.о., первичным стандартным веществом при определении концентрации раствора тиосульфата натрия является дихромат калия.

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 0,02 М. Навески растворяют в 10 мл раствора серной кислоты (1 : 5).

В первую колбу приливают 5 мл 10 % раствора иодида калия, закрывают пробкой и отставляют в тёмное место на 5 мин. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия. Когда окраска титруемого раствора перейдёт из бурой в желто-зеленовато-буроватую, добавляют 5 капель 1 % раствора крахмала. Продолжают титрование интенсивно синего раствора до исчезновения синей окраски иод-крахмального ассоциата. В точке конца титрования раствор становится зеленоватым (окраска ионов  $\text{Cr}^{3+}$ ). 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.

### *Проведение анализа*

Анализируемый раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Три аликвоты анализируемого раствора по 10 мл раствора переносят в колбы для титрования. В каждую колбу добавляют 10–15 мл 1 М серной кислоты. В первую колбу вносят 25 мл раствора 0,6 % по иодиду и 5 % по роданиду калия. Выделившийся иод титруют стандартным раствором тиосуль-

фата натрия до серовато-желтой окраски. Добавляют 5 капель 1 % раствора крахмала и заканчивают титрование с исчезновением синей окраски иод-крахмального ассоциата. В точке конца титрования цвет полученной суспензии сиренево-розовый (окраска  $\text{CuSCN}$ ).

Повторяют титрование со вторым и третьим растворами. По результатам трех титрований рассчитывают массу меди в объеме мерной колбы в граммах и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

---

---

---

### 3. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Любой химический анализ подвержен действию множества факторов, которые могут приводить к искажению его результатов. Отличие результата анализа от истинного значения определяемой величины называется *погрешностью*. Поскольку истинное значение определяемой величины, как правило, неизвестны, 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*,  $\Delta$ ) и в относительных единицах (*относительная погрешность*, выраженная отношением абсолютной погрешности к значению определяемой величины,  $\delta$ ).

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

Систематические погрешности подразделяются на три типа:

- *Методические погрешности* — погрешности, которые связаны с используемым методом определения аналита. Они могут быть рассчитаны на основании научных данных до выполнения анализа или могут быть оценены непосредственно в ходе химического анализа или при постановке специальных экспериментов. Примеры таких погрешностей — индикаторные ошибки, протекание побочных реакций, неполнота протекания реакции.
- *Инструментальные погрешности* — погрешности, которые связаны с используемыми средствами измерения (аналитические весы, бюретки, пипетки, мерные колбы). Они указываются в качестве *пределов допускаемой погрешности*, которые регламентируются для соответствующих средств измерений (табл. 4–5). Периодическая проверка (так называемая *поверка средств измерений*) позволяет поддерживать данную составляющую погрешности в заданных пределах.
- *Субъективные погрешности* — погрешности, которые связаны с квалификацией аналитика. Они уменьшаются с накоплением опыта работы. В качестве примера субъективной погрешности можно привести ошибку взятия аликвоты пробы по верхнему мениску для прозрачных растворов.

Ниже приведены характеристики наиболее часто используемой стеклянной мерной посуды.

Таблица 4

**Пределы допускаемой погрешности ( $\pm\Delta V$ ) бюреток  
второго класса точности**

Объем, мл	$\pm\Delta V$ , мл	Объем, мл	$\pm\Delta V$ , мл
10	0,05	50	0,10
25	0,10	100	0,20

Систематические погрешности могут быть исключены путем введения соответствующих поправок в результат химического анализа. Например, систематические погрешности, обусловленные взятием аликвоты при температуре выше номинальной. Неучтенные в виде поправок систематические погрешности называются *неисключенными систематическими погрешностями*.

Неисключенная систематическая погрешность  $\theta$  является суперпозицией её составляющих ( $\theta_i$ ) и вычисляется по формуле:

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

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.

Таблица 5

**Пределы допускаемой погрешности ( $\pm\Delta V$ ) пипеток и мерных колб второго класса точности**

Пипетки			Мерные колбы	
Объем, мл	$\pm\Delta V$ , мл		Объем, мл	$\pm\Delta V$ , мл
	с одним делением	с делениями		
0,5	0,010	0,010	5	0,02
1	0,010	0,010	10	0,04
2	0,010	0,020	25	0,06
5	0,020	0,050	50	0,10
10	0,04	0,10	100	0,20
15	0,06	0,10	200	0,20
20	0,06	0,10	250	0,20
25	0,08	0,10	500	0,30
50	0,10	0,16	1000	0,60
100	0,16	0,20	2000	1,00

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

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

где  $x_k$  —  $k$ -ый результат анализа;  $\bar{x}$  — среднее арифметическое 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  $\bar{x}$  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  $\varepsilon$  (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. 6). Для большинства химико-аналитических задач оптимальным значением  $P$  является 0,95.

Таблица 6

**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 два важнейших метрологических понятия — *правильность* и *прецизионность*.

*Правильность* — степень близости результата химического анализа к истинному значению определяемой величины (принятому опорному значению определяемой величины).

*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* ( $\Delta$ ) химического анализа в зависимости от соотношения  $\frac{\theta}{S}$  следует осуществлять по одному из описанных ниже вариантов.

Вариант 1. Если  $\frac{\theta}{S} < 0,8$ , то неисключенной систематической погрешностью пренебрегают по сравнению со случайной и принимают, что границы общей погрешности определяются только случайной погрешностью и тогда:  $\Delta = \epsilon$ .

Вариант 2. Если  $\frac{\theta}{S} > 8$ , то пренебрегают случайной погрешностью и принимают, что границы общей погрешности определяются только неисключенной систематической погрешностью:

$$\Delta = \theta.$$

Вариант 3. Если  $0,8 < \frac{\theta}{S} < 8$ , то границы общей погрешности вычисляют по формуле:  $\Delta = \sqrt{\theta^2 + \epsilon^2}$ .

Независимо от способа вычисления  $\Delta$  результат химического анализа записывают в следующем виде:

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

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

При этом  $\bar{x}$  и  $\Delta$  выражаются в одинаковых единицах измерения.

В представляемых результатах анализа и их погрешностей от- ставляется такое количество значащих цифр, которое адекватно отра- жает их точность, при этом используются общеизвестные математи- ческие правила округления. Существуют три общих правила округ- ления рассчитанного значения погрешности и полученного экспери- ментально результата анализа.

1. Округление производится лишь в окончательном результате, а все промежуточные вычисления проводят с несколькими лиш- ним значащими цифрами.
2. Относительная погрешность результата анализа указывается двумя значащими цифрами, если первая из них равна 1 или 2, и одной, — если первая равна 3 и более. Например,  $\pm 1,0\%$  или  $\pm 3\%$ .
2. Результат анализа округляется до того же десятичного разряда, которым оканчивается округленное значение абсолютной по- грешности. Например, неправильно представлять результаты анализа в виде  $(1,09 \pm 0,1)$  М. При абсолютной погрешности ре- зультата анализа 0,1 М правильным представлением результата анализа является  $(1,1 \pm 0,1)$  М.

*Пример.* Рассмотрим вышеописанную схему оценивания общей погрешности на примере титриметрического определения концен- трации соляной кислоты.

Методика предполагает титрование трёх аликвот анализируемо- го раствора соляной кислоты раствором гидроксида натрия. При этом проводят предварительное определение концентрации раство- ра гидроксида натрия титрованием трёх навесок шавелевой кисло- ты (*стандартизация*).

При оценивании общей погрешности следует опираться на урав- нения, которые используются при обработке результатов химическо- го анализа. В рассматриваемом случае используются два основных уравнения.

При стандартизации раствора гидроксида натрия используют формулу:

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

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

При определении концентрации раствора соляной кислоты используют формулу:

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

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

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

В таблицах 7 и 8 представлены полученные результаты определения концентрации гидроксида натрия и соляной кислоты.

Таблица 7

#### Результаты стандартизации раствора NaOH

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

Таблица 8

#### Результаты определения концентрации раствора HCl

$n$	$V_{\text{HCl}}$ , мл	$\tilde{V}_{\text{NaOH}}$ , мл	$C_{\text{HCl}}$ , М	$\bar{C}_{\text{HCl}}$ , М
1	20,0	20,1	0,102	0,102
2	20,0	20,0	0,101	
3	20,0	20,1	0,102	

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

Неисключенную систематическую погрешность ( $\theta_1, M$ ) рассчитываем:

$$\theta_1 = 1,1 \cdot \bar{C}_{\text{NaOH}} \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_{\text{NaOH}}}\right)^2} = 1,1 \cdot 0,101 \sqrt{\left(\frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{0,0919}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{20,0}\right)^2} = 0,0011.$$

где  $\Delta m$  — предел погрешности используемых весов (для весов «ВЛР 200» 2 класса точности с пределом взвешивания 200 г  $\Delta m$  составляет  $\pm 1,5 \cdot 10^{-4}$  г);  $\Delta V_1$  — предел погрешности бюретки вместимостью 50 мл, используемой при стандартизации раствора NaOH (табл. 3).

Оцениваем СКО результатов определения концентрации раствора NaOH ( $S_1, M$ ):

$$S_1 = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^i (C_i - \bar{C}_{\text{NaOH}})^2}{k-1}} = \sqrt{\frac{(0,101 - 0,101)^2 + (0,102 - 0,101)^2 + (0,100 - 0,101)^2}{3-1}} = 0,0012,$$

где  $C_i$  —  $i$ -ый результат определения концентрации раствора NaOH, М;  $\bar{C}_{\text{NaOH}}$  — среднеарифметический результат определения концентрации раствора NaOH, М;  $k$  — 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 ( $\Delta_1, M$ ) рассчитываем по формуле, приведенной в варианте 3.

При этом доверительный интервал ( $\varepsilon_1, M$ ) при  $k=3$  и  $P=0,95$  составляет:

$$\varepsilon_1 = \frac{t \cdot S_1}{\sqrt{k}} = \frac{4,3 \cdot 0,0012}{\sqrt{3}} = 0,0030;$$

$$\Delta_1 = \sqrt{\theta_1^2 + \varepsilon_1^2} = \sqrt{0,0011^2 + 0,0030^2} = 0,0032.$$

2. На втором этапе оцениваем общую погрешность определения концентрации соляной кислоты.

Неисключенную систематическую погрешность ( $\theta_2, M$ ) рассчитываем:

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

где  $\Delta V_2$  — предел погрешности пипетки вместимостью 20 мл, используемой при отборе аликвоты раствора HCl (табл. 4);  $\Delta V_3$  — предел погрешности бюретки вместимостью 50 мл, используемой при титровании раствора HCl (табл. 3).

Рассчитываем СКО результатов определения концентрации HCl ( $S_2$ , М):

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

где  $C_k$  —  $k$ -ый результат определения концентрации раствора HCl, М;  $\bar{C}_{\text{HCl}}$  — среднеарифметический результат определения концентрации раствора HCl, М;  $n$  — число параллельных определений.

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

погрешность определения концентрации раствора соляной кислоты ( $\Delta_2$ , М) рассчитываем так же по формуле, приведенной в варианте 3.

На основании найденного значения СКО рассчитываем доверительный интервал ( $\varepsilon_2$ , М) при  $n=3$  и  $P=0,95$ :

$$\begin{aligned}\varepsilon_2 &= \frac{t \cdot S_2}{\sqrt{n}} = \frac{4,3 \cdot 0,0012}{\sqrt{3}} = 0,0030; \\ \Delta_2 &= \sqrt{\theta_2^2 + \varepsilon_2^2} = \sqrt{0,0036^2 + 0,0030^2} = 0,0047.\end{aligned}$$

Результат химического анализа записываем:

$(0,102 \pm 0,005)$  М

или 0,102 М,  $\delta = \pm 5 \%$ .

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии. М.: Мир, 1979. Т. 1.
  2. Аналитическая химия. Ред. Москвин Л. Н. С-Пб.: Академия, 2008. Т. 1.
  3. Основы аналитической химии. Ред. Золотов Ю. А. М.: Высшая школа, 1999. Т. 1–2.
  4. *Кристиан Г.* Аналитическая химия. М.: Бином, 2009. Т. 1.
  5. *Кунце У., Шведт Г.* Основы качественного и количественного анализа. М.: Мир, 1997.
  6. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970.
  7. *Карпов Ю. А., Савостин А. П.* Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: Бином, 2003.
  8. *Дворкин В. И.* Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001.
  9. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Ред. Золотов Ю.А. М.: Высшая школа, 2001.
-

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

### ФОРМА ОФОРМЛЕНИЯ ПРОТОКОЛА

Ф.И.О. \_\_\_\_\_

НАЗВАНИЕ РАБОТЫ \_\_\_\_\_

1. Принципы и химические реакции, лежащие в основе методики
2. Используемые средства измерений и материалы
3. Результаты стандартизации раствора титранта и формулы, используемые в расчетах

$k$	$m$ , г	$V$ , мл	$C$ , М	$\bar{C}$ , М
1				
2				
3				

$m$  — масса навески первичного стандартного вещества;  $V$  — объём раствора титранта, пошедший на титрование навески первичного стандартного вещества;  $C$  — концентрация раствора титранта, найденная при титровании  $k$ -ой навески первичного стандартного вещества;  $\bar{C}$  — среднеарифметическое значение концентрации раствора титранта.

4. Результаты определения аналита и формулы, используемые в расчетах

$n$	$V$ , мл	$V_t$ , мл	$m$ , г	$\bar{m}$ , г
1				
2				
3				

$V$  — объём аликвоты раствора аналита, мл;  $V_t$  — объём раствора титранта, пошедший на титрование аликвоты раствора аналита;  $m$  — масса аналита в объёме мерной колбы, найденная при титровании  $n$ -ой аликвоты пробы;  $\bar{m}$  — среднеарифметическое значение массы аналита в объёме мерной колбы.

5. Метрологическая обработка результатов анализа
6. Результат определения аналита

$$(\bar{x} \pm \Delta), \text{ г}$$

где  $\bar{x}$  — среднеарифметический результат химического анализа;  $\Delta$  — абсолютная погрешность определения аналита.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица

**Соотношение плотности и концентрации водных растворов  
соляной кислоты**

Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	Концентрация HCl, %	Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	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 3

Таблица

#### Соотношение плотности и концентрации водных растворов гидроксида натрия

Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	Концентрация NaOH, %	Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	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, **Зеймаль** Айна Евгеньевна,  
**Николаева** Дина Николаевна, **Никоноров** Виталий Владимирович,  
**Свиридова** Наталья Вадимовна

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ПРАКТИКУМУ  
«ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»

*Учебное пособие*

Компьютерная верстка: *Шакиров О. В.*

**Издательство «ВВМ»**

190000, Санкт-Петербург,  
ул. Декабристов, 6, лит. А, пом. 10н

E-mail: [vvmpub@yandex.ru](mailto:vvmpub@yandex.ru)

Подписано к печати 22.06.10. Формат 60 × 90 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать цифровая. Печ. л. 3,375.  
Тираж 200 экз. Заказ 4870

Отпечатано в Отделе оперативной полиграфии  
химического факультета СПбГУ  
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26  
Тел.: (812) 428-4043, 428-6919