

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Институт химии
Кафедра аналитической химии

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

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие

Санкт-Петербург
2023 г.

УДК 543.054
ББК 24.4

Рекомендовано учебно-методической комиссией Института химии СПбГУ

Одобрено на заседании кафедры аналитической химии

в качестве учебно-методического пособия

Рецензенты:

доктор хим. наук, проф. А.А. Карцова (СПбГУ)

доктор хим. наук, проф. С.Ю. Гармонов (КНИТУ)

А.В. Булатов, А.Е. Зеймаль, И.Д. Кучумова, А.С. Почивалов, С.С. Савинов, И.И. Тимофеева, Н.М. Якимова. Учебное пособие. – СПб. – 2023. – 76 с.

В учебно-методическом пособии кратко изложены основные представления о химических методах анализа, обсуждаются основные принципы методов 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, окислительно-восстановительного и осадительного титрования. Лабораторные работы включают количественный анализ растворов методами гравиметрии и титриметрии.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов Института химии СПбГУ (направление – 04.03.01 «Химия», уровень подготовки – бакалавриат).

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



© А.В. Булатов, А.Е. Зеймаль, И.Д. Кучумова, А.С. Почивалов, С.С. Савинов, И.И. Тимофеева, Н.М. Якимова, СПбГУ, 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ТЕХНИКА РАБОТЫ С МЕРНОЙ ПОСУДОЙ И ВЕСАМИ	4
Работа 1. Калибровка мерных колб	17
2. ГРАВИМЕТРИЯ. ОБЩАЯ СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	21
Работа 2. Гравиметрическое определение содержания сульфат-ионов	22
3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	26
3.1. МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ	27
Работа 3. Определение содержания кислоты или основания методом кислотного-основного титрования	31
Работа 4. Определения содержания фосфорной кислоты и дигидрофосфата калия при совместном присутствии методом кислотного-основного титрования	34
3.2. МЕТОД КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ	35
Работа 5. Комплексонометрическое определение содержания ионов никеля (II)	40
Работа 6. Комплексонометрическое определение ионов кальция (II) и магния (II) при совместном присутствии	42
Работа 7. Комплексонометрическое определение содержания ионов железа (III) и алюминия (III) при совместном присутствии	44
3.3. МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ	47
3.3.1. Дихроматометрия	49
Работа 8. Дихроматометрическое определение ионов железа (II)	51
3.3.2. Перманганатометрия	52
Работа 9. Реверсивное перманганатометрическое определение нитрит-ионов	53
Работа 10. Перманганатометрическое определение ионов кальция (II)	54
3.3.3. Иодиметрия и иодометрия	56
Работа 11. Иодометрическое определение ионов меди (II)	57
3.4. МЕТОДЫ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ	59
Работа 12. Определение содержания хлорид-ионов методом Мора	61
4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	62
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	73
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	74
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	75
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	76

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 миллилитрах (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, а колбы, пипетки, дозаторы и бюретки – для измерения точных значений объемов. При выборе мерной посуды следует обращать внимание на наличие на ней маркировки (ГОСТ, номинальная вместимость, класс точности).

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. Цилиндры преимущественно используют для отбора объемов вспомогательных растворов в случаях, когда не нужна высокая точность, например, при добавлении кислот, щелочей или буферных растворов для создания определенной кислотности. При необходимости отбора точных объемов, в частности, аликвот анализируемых проб, используют другую мерную посуду.



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

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 от 0,1 до 100 мл. Пипетки вместимостью 1 мл и менее называют микропипетками.



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

Пипетки просты по конструкции, 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 сухим указательным пальцем,

не давая жидкости стечь ниже метки.

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 (пипетки откалиброваны на вытекание с учетом жидкости, остающейся в носике и смачивающей стенки). Для того чтобы количественно перенести необходимый объем, следует коснуться носиком пипетки поверхности емкости, свободной от жидкости, для вытекания остатков раствора. Точный отбор аликвот с помощью пипетки не всегда удается с первого раза, поэтому перед началом работ рекомендуется потренироваться, используя в качестве раствора дистиллированную воду.

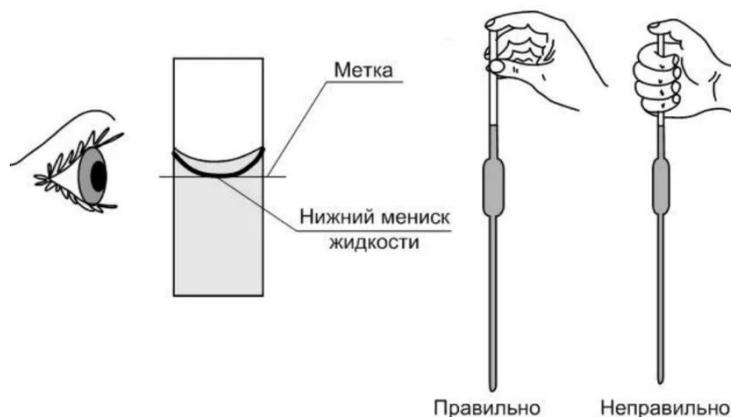


Рис. 3. Техника работы с мерной пипеткой.

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 пипетки большей вместимости всегда будет меньше, чем сумма

погрешностей пипеток меньшей вместимости (табл. 1, 2). Засасывать жидкость в пипетку ртом нельзя, это может быть опасно для здоровья (жидкость и ее пары могут попасть в рот и легкие). 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.

Табл. 1. Предел погрешности вместимости градуированных пипеток различного класса по ГОСТ 29227-91.

Вместимость, мл	Цена наименьшего деления, мл	Предел погрешности, мл	
		1 класс точности	2 класс точности
0,5	0,01	±0,005	-
1	0,01	±0,006	±0,010
2	0,02	±0,010	±0,020
5	0,05	±0,03	±0,05
10	0,1	±0,05	±0,10
25	0,2	±0,10	±0,20
	0,1	±0,10	-

Табл. 2. Предел погрешности вместимости пипеток Мора различного класса по ГОСТ 29169-91.

Вместимость, мл	Предел погрешности, мл	
	1 класс точности	2 класс точности
0,5	±0,005	±0,0010
1	±0,008	±0,015
2	±0,010	±0,020
5	±0,015	±0,03
10	±0,020	±0,04
15	±0,025	±0,05
20	±0,03	±0,06
25	±0,03	±0,06
50	±0,05	±0,10
100	±0,08	±0,15
200	±0,10	±0,20

Калибровку пипеток проводят по дистиллированной воде, поэтому использование пипеток для отбора аликвот растворов с существенно отличающейся вязкостью может привести к погрешностям.

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 плотно надевают на посадочный конус – нижний конец дозатора (4 на рис. 4). 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 ниже уровня жидкости в сосуде. Затем дозатор вынимают 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). По окончании работы наконечники утилизируют или несколько раз промывают дистиллированной водой для последующего повторного применения.

Номинальный объем каждого дозатора приведен на его рукоятке (3 на рис. 4), 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.

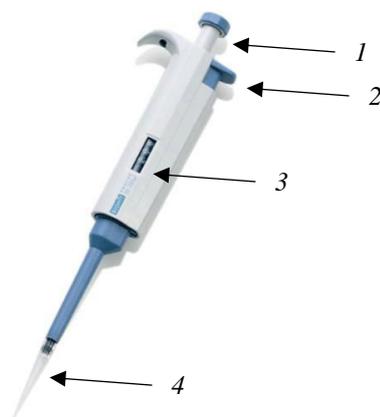


Рис. 4. Внешний вид дозатора переменного объема: 1 – поршень для отбора аликвот; 2 – толкатель для удаления наконечника; 3 – рукоятка с дисплеем; 4 – посадочный конус наконечника.

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 0,1-1 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). Дозаторы, как и мерные пипетки, калибруют на выливание из них жидкости. Дозаторы следует хранить в вертикальном положении, используя специальные штативы.

Все дозаторы калибруют с применением дистиллированной воды при температуре плюс 20 °С. Использование дозаторов для работы с растворами, существенно отличающимися по вязкости от воды, может привести к погрешностям. Нельзя использовать для очистки полимерных поверхностей

дозаторов органические растворители.

Табл. 3. Предел погрешности вместимости механических дозаторов постоянного объема по ISO 8655-2:2022.

Вместимость, мкл	Предел погрешности, мкл
1	$\pm 0,05$
5	$\pm 0,125$
10	$\pm 0,12$
50	$\pm 0,5$
100	$\pm 0,8$
500	± 4
1000	± 8
5000	± 40
10000	± 60

Бюретки. Бюретки используются для измерения точных объемов взаимодействующих растворов в титриметрических методах анализа. Это длинные стеклянные трубки с нанесенной шкалой с ценой деления (например, 0,1 мл). На конце бюретки может быть расположен стеклянный кран (рис. 5а), резиновая трубка с зажимом (рис. 5б) или стеклянный шарик (рис. 5в). Чаще всего используют бюретки вместимостью 25 и 50 мл, хотя находят применение и бюретки меньшей вместимости (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.

Далее бюретку заполняют рабочим раствором выше нулевого деления и проверяют отсутствие пузырьков воздуха в носике бюретки, чтобы не внести 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.

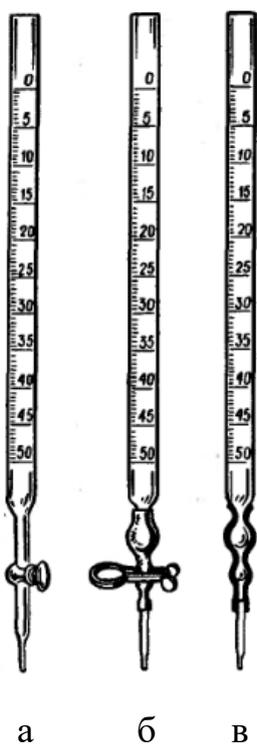


Рис. 5. Внешний вид бюреток с различными способами слива растворов.

Табл. 4. Предел погрешности вместимости бюреток по ГОСТ 29251-91.

Вместимость, мл	Цена наименьшего деления, мл	Предел погрешности, мл	
		1 класс точности	2 класс точности
1	0,01	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$
2	0,01	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$
5	0,05	$\pm 0,02$	$\pm 0,05$
	0,02	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$
10	0,05	$\pm 0,02$	$\pm 0,05$
	0,02	$\pm 0,02$	$\pm 0,05$
25	0,1	$\pm 0,05$	$\pm 0,10$
	0,05	$\pm 0,03$	$\pm 0,05$
50	0,1	$\pm 0,05$	$\pm 0,10$
100	0,2	$\pm 0,10$	$\pm 0,20$

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.

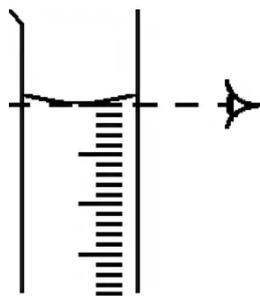


Рис. 6. Заполнение бюретки раствором титранта (прозрачный раствор).

При отборе необходимого объема рабочего раствора из бюретки жидкость следует спускать медленно. Обычно спускание жидкости выполняется одной рукой, а второй рукой, перемешивают содержимое колбы с титруемым раствором. По окончании титрования необходимо подождать еще несколько секунд, и затем зафиксировать показания. При отсчете объема глаза должны находиться на уровне мениска жидкости.

Бюретки (как и пипетки) калиброваны на выливание из них жидкости по дистиллированной воде при температуре плюс 20 °С. Использование бюреток для работы с растворами, существенно отличающимися по вязкости и температуре может привести к погрешностям.

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 измерение объема жидкости

происходило наиболее точно (в отличие от мерных цилиндров). Чаще всего применяются мерные колбы вместимостью 25, 50, 100, 200, 250 мл, однако, существуют колбы и другой вместимости (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.



Рис. 7. Внешний вид мерных колб различной вместимости.

При приготовлении растворов с точной концентрацией поступают следующим образом. Если исходный объект является жидким, то его определенный объем (аликвоту) переносят в мерную колбу. Если исходный объект является твердым, то его навеску вносят в мерную колбу через воронку 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 примерно на 3/4 ее номинального объема и интенсивно встряхивают до полного растворения вещества.

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. Метка должна находиться на уровне глаз, а сама колба – стоять на горизонтальной поверхности.

После доведения раствора до метки колбу закрывают специальной

пробкой. Подбирать пробку к колбе необходимо до внесения каких-либо веществ в колбу. Пробка должна плотно входить в горло колбы, но не оказываться целиком в горлышке. Для каждой колбы в процессе работы, естественно, используется своя пробка.

Табл. 5. Предел погрешности вместимости мерных колб по ГОСТ 1770-74.

Вместимость, мл	Предел погрешности, мл	
	1 класс точности	2 класс точности
5	±0,025	±0,05
10	±0,025	±0,05
25	±0,04	±0,08
50	±0,06	±0,12
100	±0,10	±0,20
200	±0,15	±0,3
250	±0,15	±0,3
300	±0,20	±0,4
500	±0,25	±0,5
1000	±0,4	±0,8
2000	±0,6	±1,2

Раствор в закрытой колбе необходимо тщательно перемешать. 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 достаточно 5 попарных переворачиваний колбы. Поскольку плотность жидкости зависит от температуры, раствор в колбе должен соответствовать температуре, при которой проводилась ее калибровка (обычно 20°C).

При приготовлении разбавленных растворов следует обращать

внимание на возможное изменение их состава из-за сорбции аналитов на стекле или загрязнения растворов компонентами стекла. В этом случае используют полипропиленовые мерные колбы. Кроме того, не рекомендуется хранить приготовленные растворы в мерных колбах.

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-ый класс точности, табл. 6). Кроме того, для взятия больших навесок используют технические лабораторные весы, позволяющие фиксировать массы с точностью до 0,1 г (2-ой класс точности). Аналитические весы устанавливаются на специальных весовых столах, устойчивых к вибрационному воздействию. Необходимо, чтобы весы были установлены на ровной горизонтальной поверхности. Весы снабжены встроенным уровнем (4 на рис. 8), по которому осуществляется контроль выравнивания.

Весовая чаша аналитических весов обычно находится в стеклянном корпусе с выдвигаемыми 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). Весовой механизм чувствителен к сильным перепадам температуры. По этой причине запрещается устанавливать на весовую чашу горячие предметы. Жидкие пробы взвешивают только в закрытых емкостях.

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).

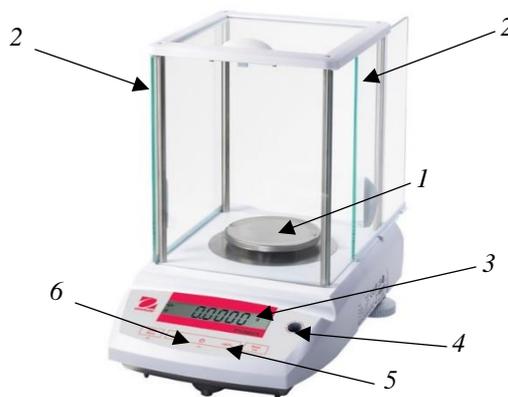


Рис. 8. Внешний вид аналитических весов: 1 – весовая чаша; 2 – боковые дверцы; 3 – цифровое табло; 4 – уровень установки весов на горизонтальной поверхности; 5 – кнопка обнуления массы; 6 – кнопка включения/выключения весов.

Табл. 6. Предел погрешности аналитических весов класса 1-го класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011.

Нагрузка m , г	Цена деления, мг	Предел погрешности, мг
$0 \leq m \leq 50$	0,1	$\pm 1,0$
$50 < m \leq 200$	0,1	$\pm 2,0$
$200 < m$	0,1	$\pm 3,0$

Перед началом работы следует убедиться, что уровень установки весов находится на горизонтальной поверхности (пузырек воздуха находится в середине контрольного кольца (3 на рис. 8)), после чего необходимо выполнить калибровку аналитических весов (функция внутренняя калибровка). Емкость с пробой необходимо тщательно встряхнуть для устранения возможной неоднородности 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 средства измерения (СИ) – это совокупность операций, которые проводятся, чтобы определить фактические значения метрологических характеристик СИ. 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. В аналитических лабораториях выполняют измерение реальной вместимости новой мерной посуды. При расхождении реальной и номинальной вместимости колбы больше допустимого значения колбу отбраковывают или вводят поправки.

Для определения реальной вместимости 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 в лаборатории не равна +20 °С, и калибровку приходится проводить при другой температуре. Для того чтобы вычислить вместимость 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.

Табл. 7. Плотность воды (ρ) при разных температурах (Т).

T, °C	15	16	17	18	19	20
ρ , г/мл	0,99913	0,99897	0,99880	0,99862	0,99843	0,99823
T, °C	21	22	23	24	25	26
ρ , 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. При этом стоит учитывать, что плотность воздуха зависит от его температуры.

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:

$$V_{20}=V_t + 0,000025 V_t \cdot (20 - t),$$

где V_{20} – вместимость колбы при 20 °С, мл;

V_t – вместимость 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) равна:

$$m_1=998,00 + 0,001205 \cdot 1000 = 998,00 + 1,205 = 999,205 \text{ г.}$$

Плотность воды при +22 °С равна 0,99780 г/мл. Следовательно, объем воды и вместимость колбы при 22 °С (V_{22} , мл) равны:

$$V_{22} = 999,205 / 0,99780 = 1001,408 \text{ мл.}$$

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

$$V_{20} = 1001,408 + (0,000025 \cdot (20 - 22) \cdot 1001,408) = 1001,358 \text{ мл.}$$

Для мерных колб вместимостью 1000 мл второго класса точности допуск (предел погрешности) составляет 0,8 мл (Табл. 5). Расхождение реальной и номинальной вместимости мерной колбы составляет 1,358 мл, что превышает допуск для мерных колб второго класса точности. Поэтому данная колба должна быть отбракована либо ее вместимость должна быть исправлена.

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 отбирают часть 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 реальной и номинальной вместимости колбы и сравнивают его с допуском (Табл. 5).

2. ГРАВИМЕТРИЯ. 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:

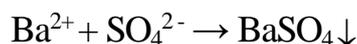
$$\frac{M_r(X)n}{M_r(X_n A_m)} = F.$$

Относительные атомные массы химических элементов, которые необходимы для расчета молярных масс, приведены в приложении 1.

Работа 2. Гравиметрическое определение содержания сульфат-ионов

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 находит применение гравиметрический метод анализа, основанный на реакции образования осадка сульфата бария:



Проведение анализа

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 сульфата проводят в кислой среде, чтобы исключить загрязнение осадка примесями карбоната бария (это приведет к завышению результатов анализа).

Рассчитывают необходимый для осаждения сульфат-ионов объём раствора осадителя (10 % раствор хлорида бария). Осадитель добавляют в некотором избытке, предполагая, что в аликвоте содержится не более 0,2 г сульфат-иона и образуется не более 0,4-0,5 г осадка сульфата бария.

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 порциям 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), при этом стаканы с осадком следует закрыть.

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 кусочком фильтра и помещают в стакан резиновым наконечником вниз. Кусочки 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.

Затем необходимо довести тигли до «постоянной массы». Полученные 3 тигля помещают в муфельную печь, нагретую до $(850 \pm 50)^\circ\text{C}$, и прокаливают в течение 20 мин, вынимают, помещают в эксикатор, содержащий осушитель (хлорид кальция), 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.

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±50) °С, и прокаливают в течение 20 мин. 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 каким-либо реагентом 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.

$$\text{прямое: } n_X = n_T, C_X V_X = C_T V_T$$

$$\text{реверсивное: } n_X = n_{CT1}, C_{T1} V_{T1} = C_X V_X$$

$$\text{обратное: } n_X = n_{CT1} - n_{CT2}, C_X V_X = C_{CT1} V_{CT1} - C_{CT2} V_{CT2}$$

$$\text{заместителя: } n_X = n_3 = n_T, C_X V_X = C_T V_T$$

$n_X, T, 3, CT1, CT2$ – 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:



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 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 pH раствора обусловлено диссоциацией слабой кислоты:



Для НА записываем концентрационную константу диссоциации:

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

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

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

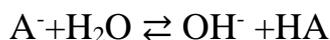
При $0 < F < 1$ образуется буферный раствор, состоящий из слабой кислоты НА и её соли NaA. Концентрации кислоты НА и соли NaA при заданном V_T равны:

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

pH 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 . pH системы в этом случае определяется ее гидролизом:



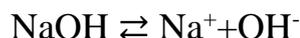
Запишем выражение для константы гидролиза: $K_r = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{A}^-]}$

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

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:



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

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

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.

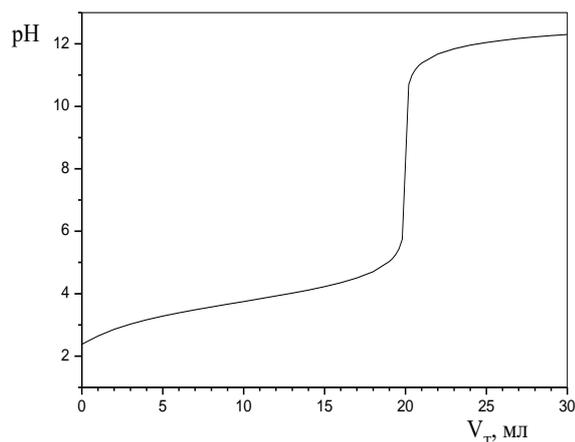


Рис. 10. Кривая титрования 0,1 моль/л раствора HCOOH 0,1 моль/л раствором NaOH.

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 кислотности.

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

Запишем уравнение электронейтральности:

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

Запишем уравнение материального баланса по титруемому веществу:

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

Выразим $[A^{3-}]$:

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

После подстановки в уравнение электронейтральности получаем:

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

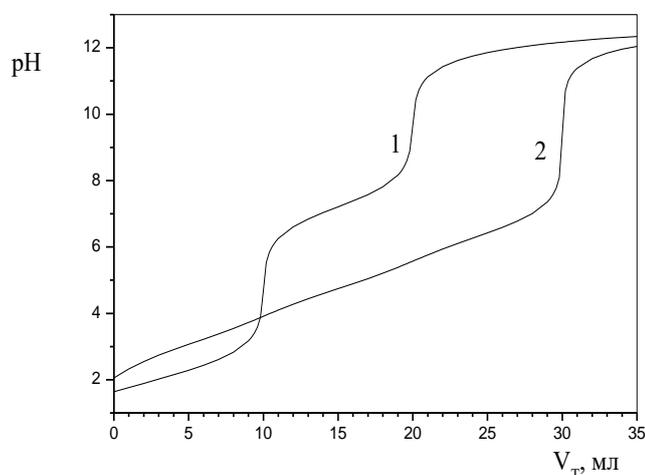


Рис. 11. Кривые титрования 0,1 моль/л растворов фосфорной кислоты (1) и лимонной кислоты (2) 0,1 моль/л раствором NaOH.

Это уравнение выведено без каких-либо допущений и описывает ход кривой титрования во всем диапазоне объемов раствора 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 кривой титрования позволяет 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 вместимостью 100-250 мл и тщательно перемешивают. В зависимости от выданной задачи в качестве раствора 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 2 и 3), необходимо отобрать, чтобы приготовить 500 мл раствора с заданной концентрацией. Рассчитанный объём отбирают с помощью мерного цилиндра и переносят в колбу вместимостью 500-700 мл. Туда же с помощью 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 не менее 2/3 вместимости используемой бюретки. В аналитических лабораториях для стандартизации растворов титрантов применяют сертифицированные стандартные образцы состава перечисленных веществ.

Стандартизация раствора кислоты

Карбонат натрия Na_2CO_3 , $M_r = 105,99$ г/моль ($f=1/2$).

Рассчитывают навеску карбоната натрия ($m_{\text{расч}}$), чтобы на ее

титрование пошло не менее $2/3$ вместимости бюретки $0,1$ моль/л раствора соляной кислоты. На аналитических весах методом отсыпания в колбы для титрования помещают навески 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 и титруют стандартизируемым раствором кислоты до перехода окраски из желтой в оранжевую, что соответствует $\text{pH} \approx 4$ (раствор угольной кислоты).

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 $0,1$ моль/л раствора гидроксида натрия. На аналитических весах методом отсыпания в колбы для титрования помещают навески выбранного первичного стандартного вещества с точностью до $0,0001$ г, стараясь при этом попасть в интервал $(0,9 \div 1,1)m_{\text{расч}}$. 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 параллельных определений рассчитывают содержание кислоты (основания) в объёме раствора в мерной колбе (в граммах) и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

Табл. 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. Определения содержания фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия при совместном присутствии методом кислотно-основного титрования

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 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 оранжевой в желтую. По результатам титрования рассчитывают содержание фосфорной кислоты в пробе (в граммах).

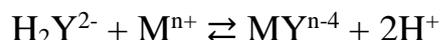
Для титрования H_2PO_4^- отбирают мерной пипеткой 10-25 мл анализируемого раствора в колбы для титрования, добавляют по 3 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до изменения окраски раствора из бесцветной в слабо-розовую. По результатам первого и второго титрования находят объем гидроксида натрия, пошедший на титрование 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 КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО 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, он же комплексон III), 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 комплексонометрического титрования описывается кривой титрования, построенной в координатах $\text{pM} = -\lg[\text{M}]$ как функция от объёма 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 (моль/л);

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, находящиеся в форме аквакомплексов или комплексов с компонентами буферного раствора (с аммиаком или другими лигандами) присутствовавших в растворе изначально. Поэтому

$$\text{pM} = -\lg \alpha_M \cdot C_M^0$$

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:

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

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

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

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

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

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 :

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

Построение кривых комплексонометрического титрования (рис. 12) позволяет выбрать оптимальные условия определения тех или иных металлов: рН раствора пробы, необходимость использования постороннего лиганда 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 $\beta_{MY}^{усл} \geq 10^8$, с использованием последнего выражения несложно оценить минимальное значение доли формы титранта α_Y и рассчитать соответствующее ему рН. При

комплексометрических определениях рН задается той или иной буферной системой, так как в ходе реакции ионов металлов с трилоном Б 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. Тогда к анализируемому раствору добавляют избыток раствора титранта, постепенно повышают рН до оптимального значения, а после завершения реакции образования комплексоната избыток трилона Б оттитровывают стандартным раствором соли другого металла (обычно цинка или кальция).

Окраска большинства комплексометрических 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 у трилонатного комплекса металла в этих условиях.

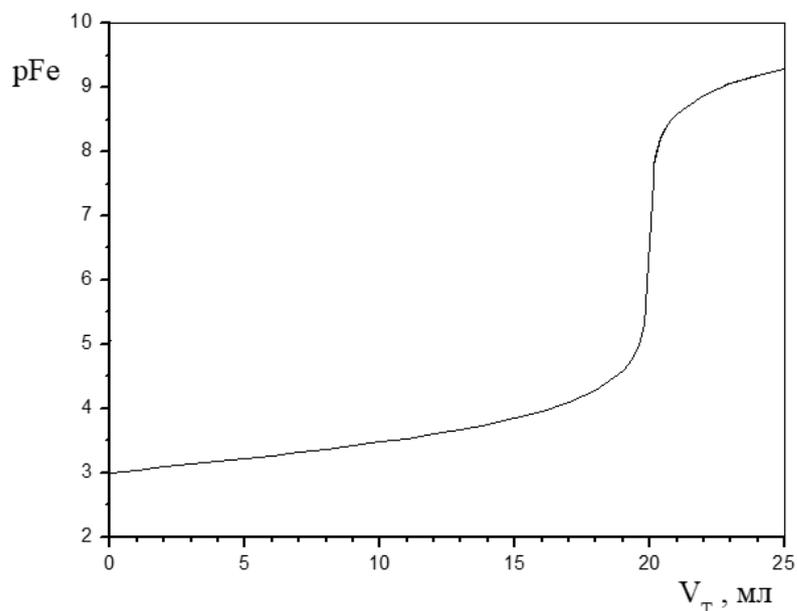


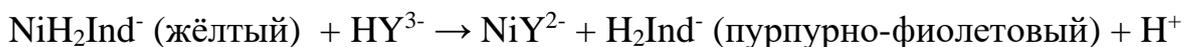
Рис. 12. Кривая титрования 0,001 моль/л раствора Fe(III) 0,001 моль/л раствором трилона Б (рН=1,7).

Табл. 9. pH интервалы перехода окраски металлоиндикаторов.

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

Работа 5. 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 или 4 моль/л раствора соляной кислоты и 6 моль/л раствора аммиака для приготовления 100 мл аммиачного буферного раствора (pH=9, концентрация аммиака в буферном растворе 0,5 моль/л).

В случае применения хлорида аммония на технических весах в химический стакан берут его навеску и растворяют в 30-40 мл дистиллированной воды. В случае приготовления буферного раствора с использованием раствора соляной кислоты в химический стакан добавляют необходимый его объем с помощью мерного цилиндра, после чего доводят объем раствора до 30-40 мл дистиллированной водой. Затем в обоих случаях вносят требуемый 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

Рассчитывают навеску металлического цинка, необходимую для приготовления 0,020 моль/л раствора хлорида цинка в мерной колбе вместимостью 100 мл. Навеску в интервале $(0,9 \div 1,1)m_{\text{расч}}$ отбирают в термостойкий химический стакан (150 мл), приливают 10 мл 2 моль/л раствора HCl и растворяют при нагревании (стакан необходимо накрыть часовым стеклом и следить, чтобы не происходило разбрызгивание раствора). Охлажденный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, промывая стакан тремя порциями дистиллированной воды по 20 мл, и присоединяя промывные воды к основному раствору. Доводят раствор до метки дистиллированной водой и рассчитывают его точную концентрацию.

В колбу для титрования отбирают аликвоту раствора хлорида цинка (10 мл), добавляют по 10 мл аммиачно-хлоридного буферного раствора (рН=9,0) и на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т. Титруют раствор раствором трилона Б до перехода окраски раствора из розовой через фиолетовую в сине-голубую окраску свободного индикатора. По результатам первого титрования определяют оптимальный объем аликвоты и повторяют эксперимент для получения серии параллельных измерений ($n=3$). Если расхождение между максимальным и минимальным значениями концентрации не превосходит 1 %, принимают полученный результат. При большем расхождении повторно проводят три параллельных определения концентрации.

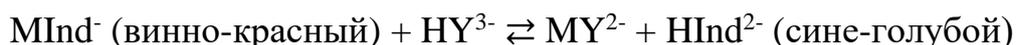
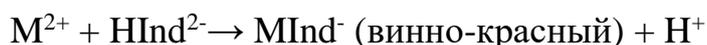
Выполнение анализа

Анализируемый раствор доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100-250 мл и тщательно перемешивают. Отбирают в колбу для титрования аликвоту анализируемого раствора равную 10-25 мл. В

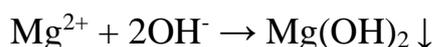
колбу добавляют на кончике шпателя индикатор мурексид. Раствор должен окраситься в жёлтый цвет, характерный для комплекса никеля с мурексидом. Если окраска раствора имеет оранжевый оттенок, то следует добавить по каплям раствор аммиака (1:1) до перехода окраски в жёлтую. Затем в колбу добавляют 15 мл 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 раствора в мерной колбе (в граммах) и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

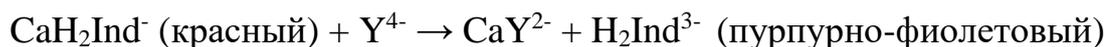
Работа 6. Комплексометрическое определение ионов кальция (II) и магния (II) при совместном присутствии

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) с индикатором мурексидом (H_2Ind^{3-}). Ионы магния в этих условиях осаждаются в виде гидроксида ($K_{SMg(OH)_2} = 6 \cdot 10^{-10}$) и с титрантом не взаимодействуют:





Суммарное содержание ионов кальция и магния определяет общую жесткость воды. Её характеризуют молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния и выражают в ммоль/л. 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.

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 вместимостью 100-250 мл и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования отбирают аликвоту пробы 10-25 мл, разбавляют дистиллированной водой до 40 мл, добавляют 10 мл аммиачно-хлоридного буферного раствора (рН = 10) и на кончике шпателя эриохром чёрный Т. Раствор приобретает винно-красный цвет. Количество индикатора в анализируемой пробе и в растворе сравнения должно быть примерно одинаковым. Титруют раствором трилона Б при интенсивном перемешивании до перехода красной окраски раствора в сине-голубую, не отличающуюся от окраски раствора сравнения.

Для определения содержания кальция готовят раствор сравнения с рН 12. В колбе для титрования смешивают 40 мл дистиллированной воды, 8 мл 2 моль/л раствора гидроксида натрия и добавляют на кончике шпателя металлоиндикатора мурексида. Раствор имеет пурпурно-фиолетовый оттенок.

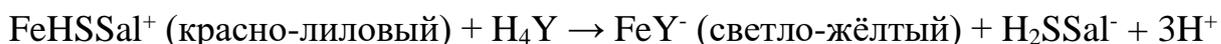
Затем в колбу для титрования отбирают аликвоту пробы 10-25 мл,

разбавляют водой до 40 мл, прибавляют 8 мл 2 моль/л раствора гидроксида натрия и на кончике шпателя индикатор мурексид. Количество индикатора в анализируемой пробе и в растворе сравнения должно быть примерно одинаковым. Титруют раствором трилона Б при тщательном перемешивании до перехода окраски из розово-красной в пурпурно-фиолетовую, не отличающуюся от окраски раствора сравнения.

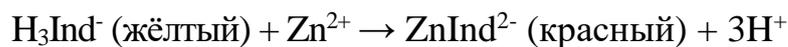
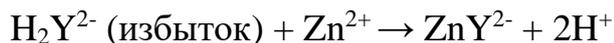
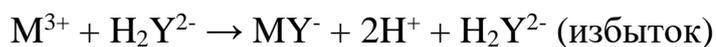
Проводят три параллельных определения. По данным титрования вычисляют содержание ионов кальция (II), магния (II) (мг) в объеме раствора в мерной колбе и общую жёсткость воды $J_{\text{общ}}$ (ммоль/л). Находят среднее значение $J_{\text{общ}}$ и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

Работа 7. Комплексометрическое определение содержания ионов железа (III) и алюминия (III) при совместном присутствии

Методика определения ионов железа (III) и алюминия (III) включает два этапа. 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_3SSal), которая используется в качестве специфического (специфичного) 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 в качестве буферной системы ($\text{pH}=5-6$). В конечной точке титрования происходит образование окрашенного комплекса ионов цинка с металлоиндикатором – ксиленоловым 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 вместимостью 100-250 мл и тщательно перемешивают.

Определение содержания ионов железа (III) в пробе. В колбу для титрования отбирают аликвоту анализируемого раствора равную 10-25 мл, добавляют 3 мл 20 % 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 по каплям 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 0,01 моль/л 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 трилоном 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 (III). Для этого в колбу для титрования отбирают аликвоту анализируемого раствора объёмом 5-10 мл,

добавляют бюреткой 20-30 мл 0,025 моль/л раствора трилона Б, вносят 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 % 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 (III) и железа (III). Розово-красная окраска раствора, характерная для комплексов металлов с металлоиндикатором, означает, что прибавленного раствора трилона Б недостаточно для связывания ионов алюминия (III) и железа (III) в комплексоны. В этом случае следует уменьшить объём 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, следует также увеличить объём добавляемого раствора трилона Б.

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

По результатам титрования рассчитывают содержание ионов железа (III) и алюминия (III) в объёме раствора в мерной колбе (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:

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

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

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

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

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

Подстановка их приводит к следующему выражению:

$$\begin{aligned} E_{\text{ТЭ}} &= \frac{E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0 + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0}{7} + \frac{0,059}{7} \lg \frac{[\text{H}^+]^{14}}{2[\text{Cr}^{3+}]} = 1,25 + \frac{0,059}{7} \lg \frac{[\text{H}^+]^{14}(V_0 + V_T)}{2 \cdot f \cdot 2C_0V_0} = \\ &= 1,25 + \frac{0,059}{7} \lg \frac{3[\text{H}^+]^{14}(V_0 + V_T)}{2C_0V_0} \end{aligned}$$

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:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{(1/6) \cdot (C_T V_T - C_0 V_0) [\text{H}^+]^{14} (V_0 + V_T)^2}{(V_0 + V_T) (1/3)^2 C_0^2 V_0^2} \\ &= 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{3(C_T V_T - C_0 V_0) [\text{H}^+]^{14} (V_0 + V_T)}{2C_0^2 V_0^2} \end{aligned}$$

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

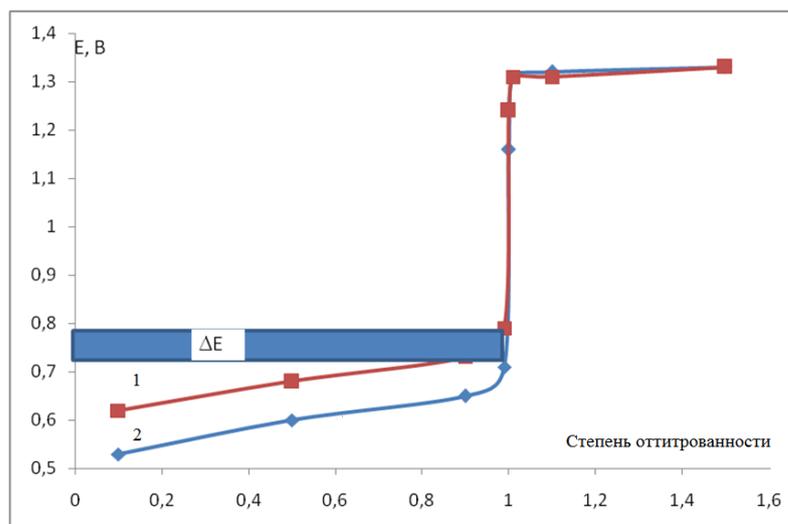
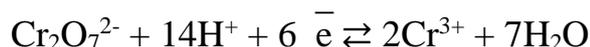


Рис. 13. Кривые титрования 0,05 моль/л раствора Fe(II) 0,05 моль/л раствором дихромата калия ($f=1/6$) в среде 1 моль/л раствора H_2SO_4 в отсутствие (1) и в присутствии (2) 1 моль/л H_3PO_4 (ΔE – интервал перехода окраски индикатора дифениламина).

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:

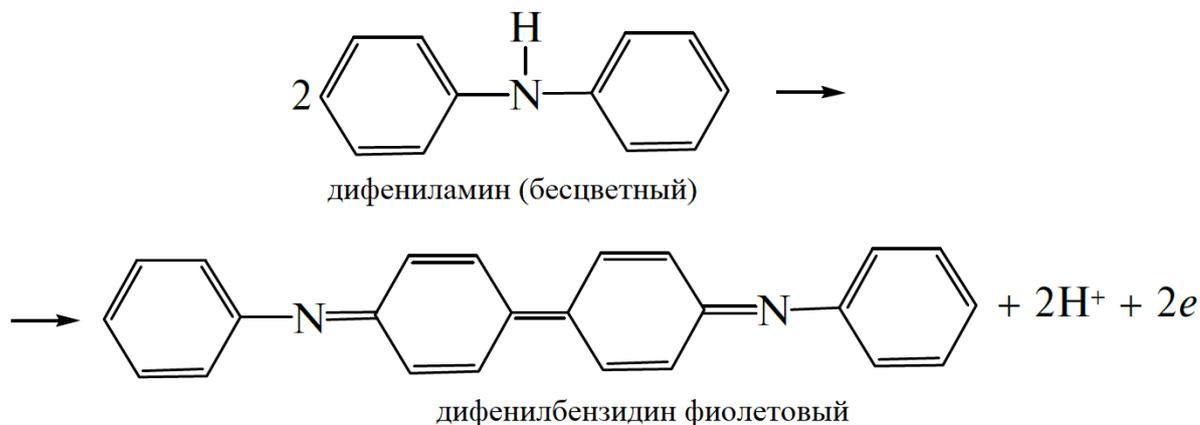


Стандартный восстановительный потенциал $E^0=1,33$ В.

Дихроматометрия применяется для определения восстановителей (например, 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 фиксирования точки конца титрования можно применять различные способы. Индикаторный метод основан на использовании ред-окс

индикаторов, например, дифениламина. При добавлении раствора титранта происходит окисление дифениламина до дифенилбензидина фиолетового:



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 (рис. 13).

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 дифенилбензидином с образованием малорастворимого соединения зеленого цвета.

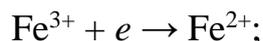
Поэтому при уменьшении концентрации аналита и (или) титранта индикаторная погрешность становится значительной. В подобном случае прибегают к инструментальным методам фиксирования точки конца титрования (потенциометрии, кондуктометрии, амперометрии и др.).

Какой из них следует выбрать, зависит от требуемой точности анализа, диапазона определяемых концентраций, времени анализа, имеющегося оборудования. При концентрации ионов двухвалентного железа более сантимольярной (0,01 моль/л) целесообразно воспользоваться классическим способом дихроматометрического титрования с визуальной индикацией точки конца титрования. Для растворов с концентрацией ионов железа (II) меньше

0,01 моль/л проводят определение с инструментальной индикацией точки конца титрования (например, потенциометрически).

Работа 8. 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 (рис. 13).

Приготовление стандартного раствора дихромата калия

Рассчитывают величину навески дихромата калия ($m_{\text{расч}}$), необходимую для приготовления заданного объёма (100-200-250 мл) раствора дихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л ($M_r(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7) = 294,24$ 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 смывая 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 вместимостью 0,5 л.

Проведение анализа

Анализируемый раствор доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 или 200 мл и тщательно перемешивают. В колбы для титрования отбирают три аликвоты анализируемого раствора по 10 или 20 мл. В каждую колбу добавляют по 10 мл 4 моль/л раствора соляной кислоты, 5 мл раствора фосфорной кислоты (1:5) и 3 капли сернокислого раствора дифениламина.

Полученный раствор 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 раствор не примет сине-фиолетовую окраску.

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

3.3.2. 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 отсутствии этих факторов раствор перманганата сохраняется довольно хорошо. Раствор готовят следующим образом: навеску перманганата калия, взятую из расчета получения 0,08 моль/л (1/5 KMnO₄) раствора, растворяют в необходимом количестве дистиллированной воды и дают отстояться в течение недели. Отстоявшийся раствор аккуратно сливают с

осадка диоксида марганца и используют в дальнейшей работе.

Работа 9. Реверсивное перманганатометрическое определение нитрит-ионов

Нитрит-ионы окисляются в кислой среде перманганат-ионами до NO_3^- :



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



Протекание побочной реакции приводит к занижению 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

При стандартизации растворов KMnO_4 в качестве первичного стандартного вещества используют оксалат натрия. Реакция между оксалат- и перманганат-ионами имеет автокаталитический характер.

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 пошло не менее $2/3$ вместимости бюретки раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,08 моль/л.

Каждую навеску растворяют в 20 мл дистиллированной воды, добавляют 20 мл 1 моль/л раствора серной кислоты, раствор нагревают до 70 °С (до начала появления паров воды 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.

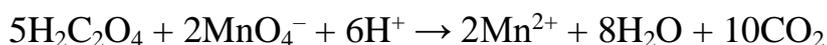
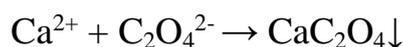
Проведение анализа

Анализируемый раствор доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 или 200 мл, тщательно перемешивают и заполняют им бюретку. В колбу для титрования отбирают 10 или 20 мл стандартного раствора перманганата калия, прибавляют 10 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 раствора в мерной колбе и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

Работа 10. Перманганатометрическое определение ионов кальция (II)

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 соединение CaC_2O_4 , в котором перманганатометрически определяют восстановитель оксалат-ион:



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

Стандартизация раствора перманганата калия.

Проводится в соответствии с работой 9.

Проведение анализа

Анализируемый раствор доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 или 200 мл и тщательно перемешивают. Три аликвоты 10 или 20 мл полученного раствора переносят в стаканы, добавляют по 10 мл 1 моль/л 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 % 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. Концентрация оксалат-иона зависит от кислотности среды. Такой способ проведения осаждения (осаждение из гомогенного раствора или метод возникающих реагентов) позволяет постепенно увеличивать концентрацию иона-осадителя в растворе и получить более чистый 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. Проводят проверочную реакцию на отсутствие хлорид-ионов с раствором нитрата серебра. Затем фильтры с осадком помещают в те же стаканы, где проводилось осаждение, и добавляют 20 мл 1 моль/л раствора серной кислоты. 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.

3.3.3. Иодиметрия и иодометрия

Окислительно-восстановительная реакция с участием иода протекает следующим образом:



Иод является окислителем средней силы и поэтому данную систему используют как для определения окислителей, так и для определения восстановителей. Метод прямого титрования, при осуществлении которого пробу титруют стандартным раствором иода, называется **иодиметрией**. Иодиметрически определяют такие соединения как As(III), Sn(II), V(IV), Hg(I), H₂S. Растворимость иода в воде не превышает 0,001 моль/л, поэтому титрант представляет собой раствор иода с добавлением иодида калия, в результате чего образуется хорошо растворимый трииодидный комплекс.

В методе **иодометрии** реализуют способы обратного титрования и титрования заместителя. В первом случае к раствору определяемого восстановителя добавляют избыток раствора иода в иоиде калия, затем оттитровывают непрореагировавший иод стандартным раствором тиосульфата натрия (например, при определении аскорбиновой кислоты в лекарственных препаратах). Во втором случае к раствору определяемого окислителя добавляют избыток раствора иодида калия, вследствие чего выделяется иод согласно стехиометрическому соотношению (к примеру, при определении ионов меди (II) в сплавах или рудах). Титрантом, как и в первом случае, является стандартный раствор тиосульфата натрия:



Конечную точку титрования устанавливают при помощи специфического (специфичного) индикатора – крахмала. Крахмал образует с йодом ярко окрашенный в синий цвет продукт – йод-крахмальный ассоциат

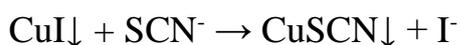
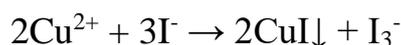
(клатрат). Используемый для титрования тиосульфат натрия не является первичным стандартным веществом, так как его исходный препарат загрязнен продуктами окисления. Растворы тиосульфата натрия неустойчивы при подкислении и окисляются кислородом воздуха:



Поэтому для стабилизации растворов тиосульфата натрия добавляют карбонат натрия.

Работа 11. Иодометрическое определение ионов меди (II)

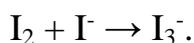
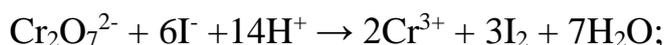
Ионы меди (II) в кислой среде восстанавливаются избытком иодид-ионов до меди (I) ($K_{\text{CuI}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$), которая в присутствии роданид-ионов образует малорастворимый CuSCN ($K_{\text{CuSCN}} = 4,8 \cdot 10^{-15}$).



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 титрования 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 трийодид-ионы оттитровывают раствором тиосульфата натрия. Таким образом, 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 15-20 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/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 иод титруют раствором тиосульфата натрия. Когда окраска титруемого раствора перейдет из бурой в желто-зеленую, добавляют 5-10 капель 1 % раствора крахмала. Продолжают титрование интенсивно синего раствора до исчезновения синей окраски иод-крахмального ассоциата, устойчивого в течение 30 с. 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.

Проведение анализа

Анализируемый раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Три аликвоты анализируемого раствора (по 10 мл) переносят в колбы для титрования. В каждую колбу добавляют 10-15 мл 1 моль/л раствора серной кислоты. В первую колбу вносят 25 мл смешанного раствора иодида (0,6 %) и роданида калия (5 %). Выделившийся иод титруют стандартным раствором тиосульфата 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 CuSCN).

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

3.4. МЕТОДЫ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Осадительное титрование – группа титриметрических методов анализа, основанных на реакциях образования малорастворимых соединений, выделяющихся из раствора в виде осадка.

Условия выпадения осадка:

$$\text{ИП} < K_s,$$

осадок не выпадает

$$\text{ИП} > K_s,$$

осадок выпадает

где **ИП** (ионное произведение) – произведение концентраций ионов в растворе;

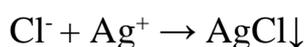
K_s – концентрационное произведение растворимости:

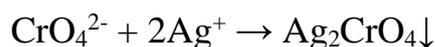
$$K_s = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n,$$

где $[M^{n+}]$ и $[A^{m-}]$ – концентрации ионов малорастворимого соединения в насыщенном растворе.

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 и метод Фаянса.

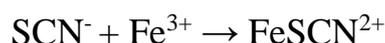
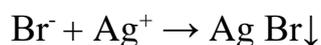
В методе Мора для установления конечной точки титрования в качестве индикатора используется хромат калия. При добавлении раствора титранта (нитрата серебра) происходит сначала осаждение хлорид-ионов. После осаждения хлорид-ионов наблюдается образование окрашенного осадка хромата серебра (т.к. выше растворимость):





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 точное обнаружение конечной точки титрования становится невозможным. При реализации метода Мора в растворе не должны присутствовать катионы (например, Ba^{2+}), образующие малорастворимые окрашенные хроматы.

В методе Фольгарда в качестве индикатора применяют железоаммонийные квасцы. Для определения анионов (Cl^- , Br^- , CN^- , CO_3^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, S^{2-} , PO_4^{3-}) используют обратное титрование: к раствору титруемого иона добавляют избыток стандартного раствора AgNO_3 , с последующим титрованием избытка ионов Ag^+ стандартным раствором роданида калия в присутствии ионов железа (III). В конечной точке титрование наблюдается окрашивание суспензии в темно-красный цвет из-за образования роданида железа (III):



Определение хлорид-ионов методом Фольгарда возможно только после отделения осадка AgCl , т.к. его растворимость выше, чем у роданида серебра. Титрование по Фольгарду проводят в сильноокислой среде для того, чтобы исключить переход Fe(III) в гидроксокомплексы. Для создания кислой среды используют HNO_3 (или H_2SO_4).

В методе Фаянса для обнаружения конечной точки титрования используют адсорбционные индикаторы. Адсорбционными индикаторами называются вещества, адсорбция или десорбция которых осадком сопровождается изменением окраски в конечной точке титрования. В качестве адсорбционных индикаторов в аргентометрическом титровании чаще всего

используют флуоресцеин и его галогенопроизводные (дихлорфлуоресцеин, эозин, флоксин, эритрозин), а также сульфоталеины (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 12. Определение содержания хлорид-ионов методом Мора

Анализируемый раствор доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100-250 мл и тщательно перемешивают. Отбирают в колбу для титрования аликвоту анализируемого раствора равную 5-10 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. 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 раствора в мерной колбе (в граммах) и проводят метрологическую обработку результатов анализа.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Любой химический анализ подвержен действию множества факторов, которые могут приводить к получению недостоверных результатов. 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

эквивалентности 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 удается 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 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 \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 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.

Табл. 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, внутрилабораторную воспроизводимость и воспроизводимость как два крайних случая.

Повторяемость (сходимость) – степень близости друг другу независимых результатов измерений, полученных при повторном определении одной и той же методикой измерений и при одинаковых условиях, например, на одном и том же оборудовании, одним и тем же аналитиком и в течение короткого промежутка времени (один рабочий день).

Внутрилабораторная воспроизводимость – степень близости друг другу независимых результатов измерений, полученных на идентичных объектах испытаний одной и той же методикой измерений, но при различных условиях, например, за разный промежуток времени (разные дни), разными аналитиками, на разных приборах, но в одной лаборатории.

Воспроизводимость – степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных на идентичных объектах испытаний одной и той же методикой измерений, но при различных условиях, например,

за различный промежуток времени, разными аналитиками, в разных лабораториях.

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

$$\Delta = K S_{\Sigma}$$
$$S_{\Sigma} = \sqrt{S_{\theta}^2 + S_{\bar{X}}^2}$$
$$S_{\theta} = \frac{\theta}{k\sqrt{3}}$$
$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$
$$K = \frac{\varepsilon + \theta}{S_{\bar{X}} + S_{\theta}}$$

где K – коэффициент, зависящий от соотношения случайной и систематической погрешностей;

S_{Σ} – суммарное среднеквадратическое отклонение измеряемой величины;

S_{θ} – среднеквадратическое отклонение неисключенной систематической погрешности;

θ – неисключенная систематическая погрешность;

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} – среднее арифметическое значение результата 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. 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 $(15,32 \pm 0,4)$ мг/л или $(15 \pm 0,4)$ мг/л. При абсолютной погрешности результата анализа 0,4 мг/л правильным представлением результата анализа является $(15,3 \pm 0,4)$ 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 – навеска 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} – аликвота 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.

Табл. 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	

Табл. 12. 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	

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

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

$$\theta_1 = 1,1 \bar{C}_{NaOH} \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_{NaOH}}\right)^2} = 0,0013 \text{ моль/л}$$

где Δm – предел погрешности используемых весов (для весов Ohaus Pioneer PA214C 1 класса точности с пределом взвешивания 210 г Δm составляет $\pm 0,001$ 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):

$$S_1 = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^t (C_i - \bar{C}_{NaOH})^2}{k-1}} = \sqrt{\frac{(0,101 - 0,101)^2 + (0,102 - 0,101)^2 + (0,100 - 0,101)^2}{3-1}} = 0,0010 \text{ моль/л}$$

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 $\frac{\theta_1}{S_1} = 1,3$, 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).

$$S_{\Sigma} = 0,00095 \text{ моль/л;}$$

$$S_{\theta} = 0,00075 \text{ моль/л;}$$

$$S_{\bar{X}} = 0,00058 \text{ моль/л;}$$

$$\varepsilon = 0,00248 \text{ моль/л;}$$

$$K = 2,86;$$

$$\Delta_1 = 0,0027 \text{ моль/л.}$$

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

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

$$\begin{aligned} \theta_2 &= 1,1 \cdot \bar{C}_{HCl} \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{\bar{C}_{NaOH}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_2}{V_{HCl}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_3}{\bar{V}_{NaOH}}\right)^2} = \\ &= 1,1 \cdot 0,102 \sqrt{\left(\frac{0,0027}{0,101}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{20}\right)^2} = 0,0031 \text{ моль/л} \end{aligned}$$

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):

$$S_2 = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (C_k - \bar{C}_{HCl})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{(0,102 - 0,102)^2 + (0,101 - 0,102)^2 + (0,102 - 0,102)^2}{3 - 1}} = 0,00071 \text{ моль/л}$$

где C_k – k -ый результат определения концентрации раствора HCl ,

моль/л; \bar{C}_{HCl} – среднеарифметический результат определения концентрации раствора HCl , моль/л; n – число параллельных определений.

Соотношение $\frac{\theta_2}{S_2} = 4,4$, т.е. $0,8 < \frac{\theta_2}{S_2} < 8$, следовательно, общую погрешность определения концентрации раствора соляной кислоты (Δ_2 , моль/л) рассчитываем также по набору формул (общий случай).

$$S_{\Sigma}=0,00168 \text{ моль/л;}$$

$$S_{\theta}=0,00163 \text{ моль/л;}$$

$$S_{\bar{X}}=0,00041 \text{ моль/л;}$$

$$\varepsilon=0,00176 \text{ моль/л;}$$

$$K=2,39;$$

$$\Delta_2=0,0040 \text{ моль/л.}$$

Результат химического анализа записываем:

$$(0,102 \pm 0,004) \text{ моль/л}$$

или $0,102 \text{ моль/л, } \delta = \pm 4 \%$.

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. Родинков О.В., Бокач Н.А., Булатов А.В. Основы метрологии физико-химических измерений и химического анализа. С-Пб.: ВВМ, 2010.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица. Относительные атомные массы некоторых химических элементов.

Символ элемента	Наименование элемента	Относительная атомная масса химического элемента
Ag	серебро	107,9
Al	алюминий	27,0
B	бор	10,8
Ba	барий	137,3
Br	бром	79,9
C	углерод	12,0
Ca	кальций	40,1
Cl	хлор	35,5
Co	кобальт	58,9
Cr	хром	52,0
Cu	медь	63,5
F	фтор	19,0
Fe	железо	55,8
H	водород	1,0
Hg	ртуть	200,6
I	иод	126,9
K	калий	39,1
Li	литий	6,9
Mg	магний	24,3
Mn	марганец	54,9
Mo	молибден	95,9
N	азот	14,0
Na	натрий	23,0
Ni	никель	58,7
O	кислород	16,0
P	фосфор	31,0
Pb	свинец	207,2
S	сера	32,1
Se	селен	79,0
Si	кремний	28,1
Ti	титан	47,9
Zn	цинк	65,4

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица. Соотношение плотности и концентрации водных растворов соляной кислоты.

Плотность при 20 °С, г/см³	Концентрация HCl, %	Плотность при 20 °С, г/см³	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/см³	Концентрация NaOH, %	Плотность при 20 °С, г/см³	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