ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО РЫБОЛОВСТВУ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
"МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"

С.Р. Деркач

ПРАКТИКУМ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЧАСТЬ I. КЛАССИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Допущено Советом по химии Учебно-методического объединения
по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов направления 020100 "Химия"
и специальности 020101.65 "Химия"

Мурманск
2007

УДК 543.06 (075.8)
ББК 24.46я73
Д 36

Деркач, С.Р. Практикум по аналитической химии : учеб. пособие для студентов направления 020100 "Химия" и специальности 020101.65 "Химия". В 2 ч. Ч. 1. Классические методы количественного анализа / С.Р. Деркач. – Мурманск : Изд-во МГТУ, 2007. – 124 с.

Практикум состоит из семи разделов, включает 19 практических работ.

В первом разделе содержатся сведения по общим вопросам аналитической химии, включая описание процесса анализа. Второй раздел посвящен гравиметрическому методу химического анализа, в третьем – седьмом разделах рассмотрены титриметрические методы: кислотно-основное, окислительно-восстановительное, комплексонометрическое и осадительное титрование.

В каждой части приведены основные теоретические сведения, необходимые для выполнения практических работ и обработки экспериментальных данных, контрольные вопросы и задачи.

Предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлениям подготовки дипломированных специалистов химического профиля, а также может быть использовано студентами специальностей химико-технологического и инженерно-технического профилей, изучающими аналитическую химию.

The manual consists of seven sections, includes 19 practical works.

The first section contains the data on general questions of analytical chemistry including description of the analysis process. The second one is devoted to gravimetric analysis. In the third – seventh sections volumetric analyses have been considered: acid-base, redox, precipitation and EDTA titrations. Each section contains the tests and the basic theoretical data necessary for student's laboratory works and experimental results processing.

It is intended for the students of chemical specialties. It can also be used by the students of chemistry-technological and technical specialties studying analytical chemistry.

Ил. 1, табл. 32, список лит. – 12 названий

Рецензент – кафедра аналитической химии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (зав. кафедрой академик Ю.А. Золотов)

Светлана Ростиславовна Деркач

Практикум по аналитической химии. Часть I. Классические методы количественного анализа

Редактор Н.А. Скабина
Корректор Т.А. Пехтерева
Электронная верстка Т.В. Бекреневой

ISBN 978-5-86185-372-9

ОГЛАВЛЕНИЕ

Теория указывает путь решения задач, а решает эксперимент.

И.М. Кольтгоф[1]

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия относится к естественнонаучным дисциплинам, которые начали бурно развиваться в последние десятилетия XX в. В это время были разработаны новые аналитические методы, повысилась степень их сложности и расширены сферы использования. Благодаря современной аналитической химии с ее высокочувствительными и селективными методами были созданы системы контроля качества на производстве, в сферах здравоохранения и охраны окружающей среды.

Аналитическая химия – это научная дисциплина, которая применяет и развивает методы, средства и общую методологию получения информации о составе вещества и, в некоторой степени, химическом строении соединений.

Основными задачами, которые решает аналитическая химия, являются развитие общих теоретических основ анализа, разработка новых методов определения компонентов изучаемого образца, а также выполнение анализа конкретных объектов.

Аналитическая химия – междисциплинарная наука, базирующаяся на законах химии, физики, математики, информатики и биологии. Ее цель состоит в получении информации путем исследования образца. В настоящее время химический анализ включает в себя качественный и количественный анализ. Задача *качественного* анализа – установить, какие компоненты присутствуют в анализируемой пробе, задача *количественного* анализа – определить их содержание (концентрацию). В условиях стремительного развития новейших методов количественного анализа по-прежнему остаются значимыми классические химические методы – титриметрические и гравиметрические.

---

[1] Американский химик-аналитик, член Национальной академии наук США.

Аналитическая химия – наука экспериментальная. Химик-аналитик должен обладать знаниями, необходимыми для использования разработанных методик с целью получения точных результатов, а также владеть техникой эксперимента. В процессе практических занятий в аналитической лаборатории студенты должны освоить принцип работы приборов, приобрести навыки самостоятельного решения проблем, осуществления поиска компромисса между точностью анализа и затратами времени и средств на его выполнение.

Настоящий практикум, написаный в соответствии с типовой программой по аналитической химии для классических университетов, предназначен для студентов направления 020100 "Химия" и специальности 020101.65 "Химия". В каждом разделе содержатся краткие теоретические сведения, порядок выполнения практических работ с использованием классических методов химического количественного анализа, рекомендации по обработке результатов анализа методами математической статистики и контрольные вопросы. Особое внимание уделяется проблемам качества анализа и достоверности полученных результатов. Изучение включенных в практикум классических методов (например, кислотно-основного или комплексонометрического титрования), безусловно, необходимо для понимания действия современных химических сенсоров, широко используемых в анализе.

Автор выражает благодарность кафедре аналитической химии МГУ им. М.В. Ломоносова за рекомендации, которые были учтены при работе над рукописью, а также сотрудникам кафедры химии Мурманского государственного технического университета Н.Н. Сухой и Э.Л. Величко за помощь в апробации ряда практических работ.

РАЗДЕЛ 1. КАЧЕСТВО АНАЛИЗА. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1.1. Общая схема химического анализа

Химический анализ включает в себя следующие этапы:

- постановка общей задачи,
- постановка конкретной аналитической задачи,
- выбор метода (методики),
- пробоотбор,

- пробоподготовка,
- измерения,
- обработка результатов,
- выводы,
- отчет.

При проведении химического анализа необходимо обеспечивать качество выполнения всех названных этапов, чтобы гарантировать получение достоверных результатов. Под ***обеспечением качества*** понимают все действия, предпринимаемые для планирования химического анализа.

Приведем несколько определений родственных понятий, предложенных Международной организацией по стандартизации (ISO).

Качество – совокупность свойств и характеристик продукта (или службы), определяющая способность продукта (или службы) удовлетворять тем или иным заданным нуждам.

Контроль качества – технические и организационные средства, используемые для достижения требований качества.

Остановимся на некоторых этапах аналитического процесса и рассмотрим их выполнение с точки зрения обеспечения качества анализа.

1.2. Выбор метода (методики)

Международной организацией по стандартизации и Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) были предложены следующие определения.

Метод анализа – совокупность принципов, положенных в основу анализа вещества. Принцип анализа определяется законами природы, лежащими в основе химического (или физического) процесса, используемого в анализе.

Методика анализа – это последовательность действий (с учетом выбранного метода анализа), с помощью которых химик-аналитик получает необходимую информацию.

После постановки общей и конкретной аналитических задач необходимо выбрать метод (и методику) анализа с учетом описывающих качество получаемых результатов аналитических характеристик. К ним относятся:

- *чувствительность* – характеризуется коэффициентом чувствительности, который определяет степень изменения аналитического сигнала при изменении концентрации определяемого компонента;

- *предел обнаружения* – минимальное содержание вещества в анализируемой пробе, которое может быть обнаружено с помощью данного метода с заданной доверительной вероятностью. Предел обнаружения соответствует сигналу, превышающему среднее фоновое значение, которое в k раз выше стандартного отклонения фонового значения (как правило, $k = 3$). Если сигнал выше сигнала, соответствующего пределу обнаружения, – это свидетельствует о наличии определяемого вещества;
- *нижняя граница определяемых содержаний* – минимальное содержание вещества в анализируемой пробе, которое определяется с помощью данного метода и значение которого удовлетворяет необходимым требованиям точности. Нижняя граница определяемых содержаний всегда выше предела обнаружения;
- *селективность* – характеризует возможность обнаружения или определения требуемых компонентов без помех со стороны других присутствующих компонентов.

При выборе методики необходимо выявить все возможные источники погрешностей. Результаты любых измерений, как показывает практика, содержат погрешности, которые могут приводить к значительным искажениям экспериментальных данных. Для обеспечения качества анализа необходимо минимизировать погрешности измерений.

1.3. Погрешности в химическом анализе

Различают три типа погрешностей.

Грубые погрешности возникают в результате серьезных отклонений от стандартных условий эксперимента. *Необходимо избегать грубых погрешностей!*

Случайная погрешность – составляющая погрешности измерения, изменение которой в процессе повторных измерений одной и той же величины невозможно предсказать.

Систематическая погрешность – составляющая погрешности измерения, которая в процессе повторных измерений одной и той же величины остается постоянной или ее изменения предсказуемы.

В табл. 1 указаны важнейшие характеристики случайных и систематических погрешностей.

Таблица 1

Важнейшие характеристики случайных и систематических погрешностей [1]

№ п/п	Характеристики	
	случайных (недетерминированных) погрешностей	**систематических (детерминированных) погрешностей**
1	Источник – неопределенность результатов (персонального, инструментального или методического происхождения)	Источник – смещение результатов (персонального, инструментального или методического происхождения)
2	Неустранимы, но могут быть уменьшены благодаря аккуратности в работе	Могут быть выявлены и уменьшены (или полностью устранены)
3	Проявляются как разброс данных относительно среднего значения	Проявляются как расхождение между средним и истинным значениями*
4	Определяют воспроизводимость	Определяют правильность
5	Количественно оцениваются характеристиками воспроизводимости (например, стандартным отклонением)	Количественно оцениваются как разность между средним и истинным значениями

* Если случайная погрешность не настолько велика, чтобы маскировать систематическую погрешность.

Воспроизводимость – близость результатов, полученных с помощью одной и той же экспериментальной процедуры несколько раз в контролируемых условиях.

Правильность – близость измеренной величины к ее истинному значению (близость к нулю систематической погрешности).

Истинное значение (измеряемой величины) является подлинной характеристикой данной величины в тех условиях, в которых эта величина рассматривается.

К наиболее важным характеристикам качества аналитической методики относятся правильность и воспроизводимость. Результаты анализа называются ***достоверными***, если они правильны и хорошо воспроизводимы. Хорошая воспроизводимость достигается путем минимизации случайных погрешностей, а правильность – путем устранения систематических погрешностей. Методика, обладающая как правильностью, так и хорошей воспроизводимостью, называется ***точной***.

Помимо требований правильности и воспроизводимости, выбор методики может быть ограничен требованиями законодательства. Приведем термины, характеризующие методику с точки зрения ее назначения или официального статуса.

Официальная методика – это методика, предписанная к использованию законодательными актами или нормативными документами официальных организаций.

Стандартная общепринятая методика – это разработанная официальной организацией (например, ISO) методика с использованием межлабораторной проверки. Характеристики правильности и воспроизводимости такой методики надежно установлены.

Модифицированная методика – стандартная методика, видоизменненная или упрощенная с целью приспособления ее для анализа объектов другого типа.

Экспрессная методика применяется для быстрого анализа большого количества образцов.

Рутинная методика – методика, используемая в повседневной аналитической практике. Это может быть, в частности, официальная или стандартная методика.

1.4. Пробоотбор и пробоподготовка

При выполнении практических работ студенты, как правило, имеют дело с гомогенными образцами (чаще всего – с водными растворами), поэтому они часто недооценивают важность пробоотбора. В действительности *пробоотбор* во многом определяет достоверность полученных результатов.

При анализе твердых материалов проба должна быть представительной, т. е. по составу и свойствам идентичной исследуемому объекту. Размер пробы зависит от требуемой точности анализа, степени неоднородности и размера частиц твердого материала. Иногда для обеспечения представительности требуются пробы массой несколько килограммов, которые необходимо измельчить, просеять, гомогенизировать, после чего уменьшить частицы до размеров, подходящих для лабораторных исследований.

Жидкости и газы, как правило, достаточно однородны, могут быть легко гомогенизированы; их пробы обычно невелики. При взаимодействии между пробой и стенками контейнера может измениться ее состав (в результате адсорбции), поэтому стенки контейнера для хранения проб необходимо предварительно обработать таким образом, чтобы исключить за-

грязнение пробы со стороны устройств для пробоотбора и сосудов для хранения проб.

Пробоподготовка включает несколько задач. Одна из них предполагает перевод пробы в состояние, соответствующее выбранной методике, другая – подготовку пробы таким образом, чтобы содержание определяемого компонента соответствовало диапазону, оптимальному для выбранной методики. Для твердых проб часто требуется их перевод в жидкое состояние с помощью растворения; при анализе жидкостей образцы разбавляют либо проводят концентрирование следовых компонентов. Негативное влияние посторонних компонентов можно устранить добавлением соответствующих реагентов. Такой прием называется ***маскированием***.

1.5. Обработка результатов анализа методами математической статистики

После проведения измерений (определений) необходимо обработать полученные результаты. Одним из самых ответственных этапов в обеспечении качества анализа является интерпретация и представление результатов. Химик-аналитик должен сообщить результат (а не данные), включающий оценку воспроизводимости и надежности всех чисел со всеми ограничениями при использовании этого результата.

Гипотетическое множество всех возможных результатов от $-\infty$ до $+\infty$, которые может получить случайная величина в процессе повторения одного и того же эксперимента (измерения), называется ***генеральной совокупностью*** случайной величины. Обычно аналитик имеет реальное число результатов, полученных при параллельных (повторных) измерениях ($n < 20$), которое называется ***выборочной совокупностью***.

1.5.1. Выявление промахов

При выполнении серии параллельных измерений может оказаться, что один (или более) результат значительно отличается от остальных. В этом случае необходимо выяснить, следует или не следует исключить выпадающий результат (***промах***) из рассмотрения перед последующей обработкой данных методами математической статистики. Наиболее распростра-

ненный метод выявления промахов – оценка ***Q-критерия*** (***Q-тест Диксона***). Согласно этому методу сначала вычисляют экспериментальное значение

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{\left|\text{предполагаемый промах} - \text{ближайший соседний результат}\right|}{\text{размах выборки}}. \qquad (1)$$

Затем полученное значение сравнивают с критической величиной $Q_{\text{табл}}$, зависящей от выбранной доверительной вероятности (например, P = 95 %) и объема выборки n (см. табл. 1 приложения). Если $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{табл}}$, выпадающий результат является промахом и его отбрасывают; если $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{табл}}$, результат оставляют.

Пример. В ходе титрования в результате четырех параллельных измерений объемов титранта (в мл) были получены следующие значения, отличающиеся друг от друга вследствие погрешностей, неизбежно возникающих в ходе измерений: 20.85; 20.80; 20.95; 21.35.

Последний результат вызывает сомнения. Рассчитанное значение $Q_{\text{эксп}}$ = (21.35 – 20.95) / (21.35 – 20.80) = 0.73, что меньше соответствующей критической величины $Q_{\text{табл}}$ = 0.77 для n = 4 и доверительной вероятности 0.95 (см. табл. 1 приложения); поэтому значение 21.35 следует оставить.

1.5.2. Расчет доверительного интервала

Вторым этапом обработки экспериментальных данных является определение следующих характеристик выборочной совокупности:

• ***среднее арифметическое*** для выборки из n параллельных результатов

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}; \qquad (2)$$

• ***стандартное отклонение***

$$s = \left[\frac{\sum_{i} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}\right]^{1/2}; \qquad (3)$$

• ***относительное стандартное отклонение***

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}}; \qquad (4)$$

• ***дисперсия***

$$V = s^2 = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}. \qquad (5)$$

Здесь n – число результатов параллельных измерений. В уравнениях (3) – (5) величина $(n-1)$ называется числом степеней свободы и обозначается буквой f (*freedom*).

Стандартное отклонение, относительное стандартное отклонение и дисперсия характеризуют воспроизводимость результатов анализа, т. е. степень разброса данных относительно среднего арифметического.

Далее определяют величину ***доверительного интервала*** измеряемой (случайной) величины при заданной доверительной вероятности P. При отсутствии систематических погрешностей и при условии, что распределение случайных величин подчиняется t-распределению Стьюдента, в этом интервале (с соответствующей доверительной вероятностью) находится среднее значение, равное истинному значению μ. Иными словами, ***доверительной вероятностью*** $P = (1 - \alpha)$ называют вероятность того, что доверительный (случайный) интервал содержит истинное значение измеряемой величины; величина α называется ***уровнем значимости***.

При условии, что случайная величина x подчиняется нормальному закону распределения, доверительный интервал для генерального среднего значения рассчитывают по формуле

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{P,f}\, s}{\sqrt{n}}, \qquad (6)$$

где μ – математическое ожидание (или генеральное среднее – теоретическое значение среднего арифметического при бесконечном числе параллельных измерений; при отсутствии систематической погрешности оно равно истинному значению); $\bar{x}$ – среднее арифметическое; $t_{P,f}$ – t-коэффициент (коэффициент Стьюдента) при заданной доверительной вероятности P и числе степеней свободы $f = n - 1$ (значения t-коэффициента приведены в табл. 2 приложения); s – стандартное отклонение; n – число независимых значений.

Граничные значения доверительного интервала называются ***доверительными пределами***.

Если известно истинное значение измеряемой величины, то доверительный интервал $(\mu - \bar{x})$ характеризует и воспроизводимость, и правильность результатов анализа.

Пример. При анализе воды на содержание сульфатов (SO_4^{2-}) были получены следующие результаты (в мг/л): 6.08; 6.13; 6.03; 6.18; 6.11. Представьте результат анализа (доверительные границы для содержания сульфатов) с доверительной вероятностью 0.95.

Проверка полученных результатов на наличие промахов в соответствии с *Q*-критерием показала, что промахи отсутствуют.

Вычисляем среднее и стандартное отклонения по формулам (2) и (3) соответственно:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} = \frac{6.08 + 6.13 + 6.03 + 6.18 + 6.11}{5} = 6.11 \quad ;$$

$$s = \left[\frac{(6.08 - 6.11)^2 + (6.13 - 6.11)^2 + (6.03 - 6.11)^2 + (6.18 - 6.11)^2 + (6.11 - 6.11)^2}{5 - 1} \right]^{1/2} = 0.06.$$

При записи вероятности $P = 0.95$ и числе степеней свободы $f = 4$ $t_{P,f} = 2.78$ (табл. 2 приложения). Определяем ***вероятную погрешность***

$$\delta = \mu - \bar{x} = \pm \frac{t_{P,f}\, s}{\sqrt{n}} = \pm \frac{2.78 \cdot 0.06}{\sqrt{5}} = \pm 0.07 \, . \qquad (7)$$

По уравнению (6) окончательно получаем

$\mu = 6.11 \pm 0.07$ мг/л.

При записи окончательного результата необходимо придерживаться следующего правила:

> Погрешность δ должна иметь одну (иногда две) значащую цифру, а число, выражающее среднее значение $\bar{x}$ измеряемой величины, должно оканчиваться разрядом, которым начинается погрешность.

1.5.3. Сравнение дисперсий двух выборок. Сравнение средних двух выборочных совокупностей

В процессе выполнения химического анализа нередко возникает необходимость сравнения двух (или нескольких) результатов, полученных разными аналитиками разными методами в разных лабораториях. Иными словами, возникает задача – сравнить два средних результата и установить, является ли разница между ними статистически значимой.

Перед сравнением двух средних результатов необходимо сравнить дисперсии двух соответствующих выборок с помощью *F*-критерия. Для этого вычисляют соотношение

$$F_{\text{эксп}} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{s_1^2}{s_2^2}, \qquad (8)$$

где V_1 – бóльшая по значению дисперсия выборочной совокупности с числом степеней свободы $f_1 = n_1 - 1$; V_2 – меньшая по значению дисперсия выборочной совокупности с числом степеней свободы $f_2 = n_2 - 1$.

Полученное значение $F_{\text{эксп}}$ сравнивают с $F_{\text{табл}}$ (табл. 3 приложения). Если при выбранной доверительной вероятности (обычно $P = 0.95$) $F_{\text{эксп}} > F_{\text{табл}}$, то расхождение между дисперсиями значимо и рассматриваемые выборочные совокупности различаются по воспроизводимости; если $F_{\text{эксп}} < F_{\text{табл}}$, то между дисперсиями не существует значимой разницы.

Если расхождение между дисперсиями незначимо, то можно сравнивать средние арифметические $\overline{x_1}$ и $\overline{x_2}$ двух выборок. Вначале находят средневзвешенную дисперсию

$$\overline{V} = \frac{(n_1 - 1)V_1 + (n_2 - 1)V_2}{n_1 + n_2 - 2}, \qquad (9)$$

затем рассчитывают

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\overline{V}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}. \qquad (10)$$

Значение $t_{\text{эксп}}$ сравнивают с табличным значением коэффициента Стьюдента $t_{\text{табл}}$ для заданной доверительной вероятности (обычно $P = 0.95$) и числа степеней свободы $f = n_1 + n_2 - 2$. Если $t_{\text{эксп}} > t_{\text{табл}}$, то различия между средними арифметическими $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$ статистически значимы и две выборки объединять нельзя. Если $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$, то различие между двумя средними $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$ незначимы. В этом случае все рассматриваемые результаты можно объединить в одну выборку объемом $n = n_1 + n_2$ и затем использовать ее для расчета среднего арифметического $\bar{x}$, стандартного отклонения *s* и дисперсии *V* объединенной выборки.

Пример. Массовую долю меди ω(Cu) в минерале определяли двумя титриметрическими методами. При иодометрическом титровании были получены следующие результаты (в %): 28.10; 28.00; 27.75; при комплек-

сонометрическом титровании (в %) – 27.90; 27.81; 27.65. Значимо ли различие между результатами, полученными этими методами? Можно ли объединить выборки?

Вычисляем среднее значение выборок для каждого метода и дисперсии выборок по формулам (2) и (5) соответственно:

$$\bar{x}_1 = \frac{28.10 + 28.00 + 27.75}{3} = 27.95;$$

$$\bar{x}_2 = \frac{27.90 + 27.81 + 27.65}{3} = 27.79;$$

$$V_1 = s_1^2 = \frac{(28.10 - 27.95)^2 + (28.00 - 27.95)^2 + (27.75 - 27.95)^2}{3 - 1} = 0.0325;$$

$$V_2 = s_2^2 = \frac{(27.90 - 27.79)^2 + (27.81 - 27.79)^2 + (27.65 - 27.79)^2}{3 - 1} = 0.0160.$$

Сравниваем дисперсии двух выборок, полученных разными методами, по *F*-критерию:

$$F_{\text{эксп}} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{0.0325}{0.0160} = 2.03.$$

При $f_1 = 2$, $f_2 = 2$ и $P = 0.95$ $F_{\text{табл}} = 19.2$ (табл. 3 приложения). Так как $F_{\text{эксп}} < F_{\text{табл}}$, то расхождение между дисперсиями незначимо.

Далее устанавливаем, существует ли значимая разница между средними значениями двух выборок, полученными сравниваемыми методами. Вычисляем значение средневзвешенной дисперсии по формуле (9):

$$\bar{V} = \frac{2 \cdot 0.0325 + 2 \cdot 0.0160}{3 + 3 - 2} = 0.0242.$$

По формуле (10) находим

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|27.95 - 27.79|}{\sqrt{0.0242}} \sqrt{\frac{3 \cdot 3}{3 + 3}} = 1.26.$$

При $f = f_1 + f_2 = 4$ и $P = 0.95$ $t_{\text{табл}} = 2.78$ (табл. 2 приложения). Поскольку $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$, то нет значимой разницы между средними значениями двух выборок, поэтому их можно объединить в одну:

$$\bar{x} = \frac{28.10 + 28.00 + 27.75 + 27.90 + 27.81 + 27.65}{3 + 3} = 27.87.$$

По формуле (4) рассчитываем стандартное отклонение для объединенной выборки: $s = 0.0274$. При $P = 0.95$, $f = 5$ и $t_{табл} = 2.57$ (табл. 2 приложения) погрешность равна:

$$\delta = \pm \frac{2.57 \cdot 0.0274}{\sqrt{6}} = \pm 0.029.$$

Результат химического анализа можно представить в виде доверительного интервала: ω (Cu) = (27.87 ± 0.03) %.

1.5.4. Значащие цифры и правила округления

Еще раз подчеркнем, что результат эксперимента, не сопровождаемый оценкой экспериментальной погрешности, лишен смысла. Наилучшим способом такой оценки является представление результата в виде среднего значения $\bar{x}$ и его доверительных границ $\left(\bar{x} \pm \frac{t_{P,\,f}\, s}{\sqrt{n}} \right)$ для заданной вероятности (например, $P = 0.95$). Этот способ предполагает соблюдение нормального закона распределения экспериментальных данных (или t-распределение в случае выборочной совокупности, когда $n < 20$). Предварительно перед расчетом среднего значения величины и доверительных границ необходимо выявить все промахи и исключить их из расчета.

Менее удовлетворительным, но достаточно распространенным способом оценки погрешности результатов является ***соглашение о значащих цифрах***. В соответствии с ним число цифр, используемых для записи результата, уже само по себе является показателем его точности.

> В записи результата принято приводить только значащие цифры, т. е. все цифры, известные точно, и одну сомнительную.

Для пояснения понятия "значащая цифра" рассмотрим следующие числа: 1537; 153.7; 15.37; 1.537. Все они содержат по четыре значащие цифры. Величины $1.537 \cdot 10^3$, 0.001075, 0.01075, 0.1075, 1.075, 10.75, 107.5, 1075, $1.075 \cdot 10^{-3}$ и $10.75 \cdot 10^{-2}$ также содержат по четыре значащие цифры. Таким образом:

– все нули, предшествующие первой ненулевой цифре, являются незначащими;

– все нули между ненулевыми цифрами являются значащими.

Нули в конце записи числа могут быть как значащими, так и незначащими, например: величина $1.750 \cdot 10^3$ содержит четыре значащие цифры. Если результат записан как 1 750, то в этом случае ситуация неоднозначна,

поскольку нельзя сказать, представляет ли эта запись величину $1.75 \cdot 10^3$ (три значащие цифры) или величину $1.750 \cdot 10^3$ (четыре значащие цифры). Для того чтобы избежать неопределенности, необходимо использовать экспоненциальную форму записи числа.

Рассмотрим пример записи объема мерной колбы. Пусть номинальный объем колбы 2 л; в этом случае погрешность, как правило, составляет ±0.5 мл. Правильная форма записи объема $2.0 \cdot 10^3$ мл. Эта запись означает, что объем известен до нескольких десятых миллилитра. Таким образом:

– заключительные нули значимы, если они находятся после десятичной запятой;

– во всех случаях, где это возможно, следует представлять результат в виде величины, содержащей необходимое число значащих цифр и умноженной на степень десяти.

Предположим, рассчитано среднее значение определяемой величины и результат записан в виде $\bar{x}$ = 21.17. Подобная запись *не означает*, что погрешность в последней цифре равна ±1; в соответствии с соглашением о значащих цифрах она указывает лишь первую неопределенную цифру, а не величину неопределенности. Для того чтобы указать неопределенность, надо рассчитать какую-нибудь характеристику точности, например стандартное отклонение ($\bar{x} \pm s$).

Для величин, получаемых в результате расчетов, существуют правила определения количества значащих цифр (правила округления):

> При сложении и вычитании результат имеет не больше значащих цифр после десятичной запятой, чем наименьшее число таких цифр среди всех исходных значений.

Пример. Рассчитайте молярную массу Na_2O, если атомные массы элементов равны: Na – 22.989768; O – 15.9994.

$M(Na_2O) = 2 \cdot 22.989768 + 15.9994 = 61.9789$ г/моль.

> При умножении и делении общее число значащих цифр результата равно наименьшему общему числу значащих цифр среди всех исходных данных. Если за недостоверной цифрой следует другая цифра, округление проводят в сторону ближайшего числа.

Пример. Рассчитайте молярную концентрацию 60 %-го раствора H_2SO_4, плотность которого равна 1.500 г/мл.

$C_M = 1.500 \cdot 10^3 \cdot 0.60 / 98.079 = 9.2$ моль/л.

При логарифмировании число цифр мантиссы логарифма равно числу значащих цифр, которое содержит нестепенной член числа.

Пример. Рассчитайте значение pH для раствора $1.5 \cdot 10^{-2}$ M H_2SO_4.

$pH = - \lg [H^+] = - \lg 1.5 \cdot 10^{-2} = 1.82$.

При потенцировании (вычислении антилогарифмов) число значащих цифр результата равно числу десятичных цифр мантиссы исходной величины.

Пример. Чему равна концентрация H^+ для раствора, pH которого равно 4.75?

$[H^+] = 10^{-4.75} = 1.7782 \cdot 10^{-5} = 1.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

1.5.5. Распространение погрешностей

Результат химического анализа вычисляют по формуле, в которую входит несколько *независимо* измеренных величин. Каждая из этих величин содержит погрешность и вносит свой вклад в общую погрешность рассчитанной величины. Это явление называется ***распространением погрешностей***. Конкретный способ распространения погрешностей определяется видом соотношения (формулы) между независимыми величинами и вычисленным значением. При этом расчет случайных и систематических погрешностей проводят по-разному (табл. 2), что обусловлено различной природой их возникновения.

Таблица 2

Распространение погрешностей (суммирование погрешностей)

Функция	**Систематическая погрешность**	**Случайная погрешность**
$u = x + y$	$\Delta u = \Delta x + \Delta y$	$s_u = \sqrt{s_x^2 + s_y^2}$
$u = x - y$	$\Delta u = \Delta x - \Delta y$	$s_u = \sqrt{s_x^2 + s_y^2}$
$u = x \cdot y$	$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta y}{y}$	$\frac{s_u}{u} = \sqrt{\left(\frac{s_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{s_y}{y}\right)^2}$

Окончание табл. 2

Функция	**Систематическая погрешность**	**Случайная погрешность**
$u = x / y$	$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\Delta x}{x} - \frac{\Delta y}{y}$	$\frac{s_u}{u} = \sqrt{\left(\frac{s_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{s_y}{y}\right)^2}$
$u = x^p$	$\frac{\Delta u}{u} = p\frac{\Delta x}{x}$	$\frac{s_u}{u} = p\frac{s_x}{x}$
$u = \ln x$	$\Delta u = \frac{\Delta x}{x}$	$s_u = \frac{s_x}{x}$
$u = \lg x$	$\Delta u = 0.434\frac{\Delta x}{x}$	$s_u = 0.434\frac{s_x}{x}$

В общем случае, когда $U = f(x_1, x_2, \ldots, x_k)$ есть некоторая функция случайных независимых величин $x_1, x_2, \ldots, x_k$, дисперсию рассчитанного значения функции U можно представить через дисперсии рассчитанных частных переменных:

$$s_U^2 = \left(\frac{df}{dx_1}\right)^2 s_{x_1}^2 + \left(\frac{df}{dx_2}\right)^2 s_{x_2}^2 + \ldots + \left(\frac{df}{dx_k}\right)^2 s_{x_k}^2 = \sum_{i=1}^{k}\left(\frac{df}{dx_i}\right)^2 s_{x_i}^2 . \qquad (11)$$

В частном случае дисперсия суммы (разности) нескольких величин может быть рассчитана по формуле

$$s_{x \pm y \pm z \ldots}^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 + \ldots \qquad (12)$$

Дисперсия произведения (частного) нескольких величин равна:

$$\left(\frac{s_{xyz}}{x\ y\ z}\right)^2 = \left(\frac{s_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{s_y}{y}\right)^2 + \left(\frac{s_z}{z}\right)^2 . \qquad (13)$$

Соответственно стандартное отклонение суммы (разности)

$$s_{x \pm y \pm z \pm \ldots} = \sqrt{s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 + \ldots} \qquad (14)$$

и относительное стандартное отклонение произведения (частного)

$$\frac{s_{xyz}}{xyz} = \sqrt{\left(\frac{s_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{s_y}{y}\right)^2 + \left(\frac{s_z}{z}\right)^2} . \qquad (15)$$

Пример. При титровании сильной соляной кислоты щелочью израсходовано 22.52 мл 0.1048 М NaOH. Рассчитайте *случайную инструментальную погрешность* определения массы кислоты – стандартное отклонение (относительное и абсолютное значения) полученного результата.

Масса соляной кислоты в анализируемом растворе рассчитывается по формуле

$$m(\mathrm{HCl}) = C(\mathrm{NaOH})V(\mathrm{NaOH})\mathrm{M}(\mathrm{HCl}) =$$

$$= 0.1048 \cdot 22.52 \cdot 10^{-3} \cdot 36.46 = 0.08605$$

Относительное стандартное отклонение (относительная погрешность) полученного результата в соответствии с табл. 2 будет равно:

$$\frac{s_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{s_C}{C}\right)^2 + \left(\frac{s_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{s_\mathrm{M}}{\mathrm{M}}\right)^2}\,.$$

Обычно величины абсолютных стандартных отклонений (абсолютных погрешностей) принимают равными (табл. 3):

$s_C = \pm 0.0002$ М (при установлении молярной концентрации);

$s_V = \pm 0.02$ мл (при измерении объема с использованием бюретки);

s_M (пренебрежимо мала).

Подставив эти значения в формулу, получим

$$\frac{s_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{2 \cdot 10^{-4}}{0.1048}\right)^2 + \left(\frac{0.02}{22.52}\right)^2} = 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ или } 0.21\ \%.$$

Абсолютное стандартное отклонение результата определения массы кислоты

$$s_m = 2.1 \cdot 10^{-3} \cdot 0.08605 = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ г}.$$

Таким образом, неопределенность результата содержится в четвертой десятичной цифре, поэтому следует записать значение массы соляной кислоты так:

$$m(\mathrm{HCl}) = (m \pm s_m) = (0.0860 \pm 0.0002) \text{ г}.$$

Таблица 3

Абсолютные погрешности

Параметр	**Номинальная величина**	**Абсолютная погрешность**
Объем мерной колбы $V_к$, мл	100.00	$s_к = \pm 0.05$ мл
	200.0	$s_к = \pm 0.2$ мл
	1 000.0	$s_к = \pm 0.4$ мл
Объем аликвоты (пипетки) V_a, мл	10.00	$s_а = \pm 0.01$ мл
	20.00	$s_а = \pm 0.03$ мл
Объем, измеренный с помощью бюретки вместимостью 25 мл, V, мл	До 25.00	$s_V = \pm 0.02$ мл
Концентрация раствора C, моль/л	1.0000–0.0900	$s_C = \pm 0.0002$ моль/л
Масса навески, взвешенной на аналитических весах, m, г	До 100.0000	$s_m = \pm 0.0002$ г

Если титруют аликвоту, масса кислоты рассчитывается по формуле

$$m = C(\text{NaOH})\ V(\text{NaOH})\ \text{M(HCl)}\ \frac{V_к}{V_a},$$

где $V_к$, V_a – объемы колбы и аликвоты соответственно.

Тогда относительное стандартное отклонение (относительная погрешность) полученного результата будет равно:

$$\frac{s_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{s_C}{C}\right)^2 + \left(\frac{s_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{s_к}{V_к}\right)^2 + \left(\frac{s_a}{V_a}\right)^2}\ .$$

Пусть раствор соляной кислоты приготовлен в колбе объемом 100.0 мл, объем аликвоты (пипетки) для титрования – 20.0 мл. В этом случае обычно принимают $s_к$ = ±0.05 мл, s_a = ±0.03 мл. Подставив эти значения в формулу, получим

$$\frac{s_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{2\cdot10^{-4}}{0.1048}\right)^2 + \left(\frac{0.02}{22.52}\right)^2 + \left(\frac{0.05}{100.0}\right)^2 + \left(\frac{0.03}{20.0}\right)^2} = 2.6\cdot10^{-3}.$$

Абсолютное стандартное отклонение (абсолютная погрешность) результата

$$s_m = 2.6\cdot10^{-3}\cdot0.08605 = 2.2\cdot10^{-4}\ \text{г}.$$

Масса соляной кислоты равна:

m(HCl) = (0.0860 ± 0.0003) г.

Если выполнить несколько (*обычно* 2-3) *параллельных определений, то случайную погрешность можно уменьшить.*

Контрольные вопросы

1. Какие этапы входят в общую схему химического анализа?

2. Что включает в себя понятие *обеспечение качества* анализа?

3. Дайте определения метода и методики анализа. Перечислите аналитические характеристики метода.

4. Что представляют собой результат единичного определения и результат анализа? Почему единичный результат не может быть принят за результат анализа?

5. Что такое параллельные определения?

6. Дайте определение понятия *погрешность результата*. Что называется абсолютной и относительной погрешностью?

7. Что называется генеральной и выборочной совокупностью (выборкой)?

8. Классификация погрешности по происхождению. В чем состоит различие между случайной и систематической погрешностями?

9. Дайте определение понятия *среднее арифметическое*.

11. Поясните термин *воспроизводимость*. Какие критерии используют для ее оценки?

12. Дайте определения понятий *размах варьирования*, *стандартное отклонение*, *относительное стандартное отклонение*, *дисперсия*.

13. Поясните термин *правильность*.

14. Что представляют собой доверительный интервал и доверительные границы? Как вычисляется доверительный интервал при разной доверительной вероятности для выборочной совокупности?

15. Как определяют выпадающий результат (промах)?

16. Что представляет собой объединенная выборка по воспроизводимости? Укажите порядок рассмотрения возможности объединения двух выборок.

17. Поясните понятие *значащая цифра*. Сформулируйте правила определения количества значащих цифр для величин, получаемых в результате расчетов (правила округления).

18. Сформулируйте правила распространения систематических и случайных погрешностей (суммирования погрешностей).

19. Для определения глюкозы в плазме крови использовали ферментативно-фотометрический (ФФ) метод, основанный на превращении глюкозы в глюконовую кислоту и пероксид водорода под действием фермента глюкозооксидазы. В результате пяти параллельных определений были получены следующие значения (в моль/л): 5.40; 5.35; 5.60; 5.45; 5.50. Рассчитайте: а) выборочное среднее арифметическое и выборочное стандартное отклонение; б) доверительные интервалы для среднего содержания глюкозы при доверительной вероятности 0.90 и 0.95.

20. В результате пяти параллельных титрований были получены следующие значения объемов титранта (в мл): 14.10; 14.20; 14.15; 14.25; 14.20. Рассчитайте: а) среднее значение объема и его стандартное отклонение; б) доверительные интервалы для среднего значения при доверительной вероятности 0.90 и 0.95.

21. В десяти случайно выбранных пробах крови определили содержание креатинина ферментативно-фотометрическим методом и методом ион-парной ВЭЖХ:

Метод	**Проба**									
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
ФФ	65.1	80.5	75.8	90.2	79.4	99.0	98.2	85.3	81.3	72.4
ВЭЖХ	64.3	81.0	74.3	88.0	78.5	97.2	95.3	84.2	82.1	70.1

Существует ли значимое различие между результатами, полученными с использованием этих методов?

22. При спектрофотометрическом определении содержания железа получена следующая серия параллельных значений оптической плотности: 0.390; 0.380; 0.385; 0.381; 0.379. Для данной серии найдите: а) медиану; б) среднее арифметическое; в) стандартное отклонение; г) относительное стандартное отклонение (в %); д) абсолютную и относительную (в тысячных долях) погрешности в предположении, что истинное значение оптической плотности равно 0.370.

23. Выполните следующие вычисления и представьте результат с необходимым числом значащих цифр:

а) рассчитайте молярную концентрацию 37 % (масс.) раствора HCl (мол. масса 36.441 г/моль) плотностью 1.201 г/мл;

б) рассчитайте pH $2.5 \cdot 10^{-3}$ M HCl;

в) рассчитайте концентрацию H^+ в растворе с pH 2.58.

24. Рассчитайте относительное стандартное отклонение молярной концентрации раствора Na_2CO_3 (мол. масса 105.99 г/моль), полученного при растворении 5.3870 г вещества в мерной колбе объемом 1000.0 мл, полагая, что навеска была взята по разности, а стандартные отклонения показаний аналитических весов и градуировки колбы составляют соответственно 0.0002 г и 0.5 мл.

25. Рассчитайте стандартное отклонение величины pH для $(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$ M HCl.

РАЗДЕЛ 2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ГРАВИМЕТРИЯ

Химическими называются методы анализа, основанные на непосредственном химическом взаимодействии определяемого вещества с аналитическими реагентами.

К *классическим* химическим методам анализа относятся гравиметрические и титриметрические. Для успешного освоения этих методов необходимо владеть основами аналитической химии, которые базируются на закономерностях химических реакций. В химических методах анализа используются реакции комплексообразования, осаждения, а также кислотно-основные и окислительно-восстановительные реакции. Критериями пригодности химической реакции как основы аналитического метода являются полнота протекания и высокая скорость. Для понимания сущности этих методов необходимо рассмотреть равновесие в гомогенных и гетерогенных системах, а также условия равновесия.

В зависимости от специфики процедуры градуировки и использования стандартных образцов в химическом анализе методы подразделяются на расчетные, относительные и сравнительные. Гравиметрический и титриметрический методы анализа относятся к расчетным.

Расчетный (*абсолютный*) метод – это метод, в котором конечный результат находят, используя результаты измерений массы образца, объема раствора титранта, массы осадка, полученные в процессе анализа путем вычислений, основанных на фундаментальных физических или химических законах.

Классические методы анализа остаются непревзойденными по точности: относительная погрешность определений не превышает 0.1–0.5 %, в то время как погрешность большинства инструментальных методов составляет 2–5 %. Гравиметрические и титриметрические методы применяются для прецизионного определения больших и средних количеств веществ, а также для приготовления стандартов для инструментальных методов анализа.

2.1. Основные положения

Гравиметрическим называется метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого компонента пробы, выделенного либо в элементном виде, либо в виде соединения определенного состава. К гравиметрическим относятся методы отгонки и осаждения.

Наибольшее распространение получили методы осаждения. Суть их заключается в том, что определяемое вещество (в большинстве случаев – ион) осаждают в виде малорастворимого соединения определенной стехиометрии. После выделения и высушивания (прокаливания) осадок взве-

шивают на аналитических весах и по его массе и известной стехиометрии находят количество определяемого компонента.

Гравиметрические методы чрезвычайно точны. На аналитических весах можно взвесить вещество с высокой степенью точности и определить его массу (в г) до пятой значащей цифры после запятой, при этом относительная погрешность составит 0.2–0.1 % и менее. К основным недостаткам метода относятся трудоемкость и длительность.

Точность (правильность и воспроизводимость) гравиметрического метода зависит от условий осаждения и свойств осадка. В гравиметрическом анализе различают ***осаждаемую форму*** осадка, в виде которой осаждают определяемое вещество, и ***гравиметрическую форму***, в виде которой производят взвешивание определяемого вещества. Например, при определении содержания серной кислоты гравиметрическим методом используется реакция осаждения из водного раствора

$H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2HCl$

Здесь H_2SO_4 – определяемое вещество; $BaCl_2$ – осадитель; $BaSO_4$ – осаждаемая форма.

Осаждаемую форму высушивают и прокаливают для удаления воды, в результате чего получают гравиметрическую форму

$BaSO_4 \rightarrow BaSO_4$ (t = 700–800 °C)

Здесь $BaSO_4$ после прокаливания – гравиметрическая форма.

Осаждаемая и гравиметрическая формы не всегда совпадают. Например, при определении Fe^{3+} (осадитель OH^-) осаждаемой формой является $Fe(OH)_3$ ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$), а гравиметрической – Fe_2O_3.

К осадку предъявляются следующие требования:

– должен иметь известную и воспроизводимую стехиометрию;

– определяемый компонент должен ***количественно осаждаться***. Это значит, что масса определяемого компонента, оставшегося в растворе после осаждения, не должна превышать погрешности аналитических весов, т. е. $m < 2 \cdot 10^{-4}$ г. (Произведение растворимости малорастворимого электролита не должно превышать некоторого максимального значения: $K_s^0 \le 10^{-8}$ (состав 1 : 1), $K_s^0 \le 10^{-12}$ (состав 1 : 2), $K_s^0 \le 10^{-20}$ (состав 1 : 3)). Осадок считается нерастворимым, если концентрация осаждаемого вещества после осаждения не превышает 10^{-6} моль/л;

– должен подвергаться минимальному влиянию других элементов и компонентов системы и осаждаться селективно;

– должен быть чистым, соосаждение посторонних примесей – минимальным;

– должен быть легко фильтруемым и промываемым, т. е. легко отделяться от маточного раствора и примесей при промывании подходящей промывной жидкостью.

Схема гравиметрического анализа включает в себя следующие этапы (операции):

- взятие навески анализируемого вещества;
- растворение навески, выбор растворителя;
- осаждение (выбор осадителя, расчет объема осадителя, выбор условий осаждения);
- фильтрование (отделение осадка от маточного раствора), выбор фильтра;
- промывание осадка (выбор и расчет объема промывной жидкости);
- высушивание (прокаливание) осадка до постоянной массы (получение гравиметрической формы), выбор температуры, взвешивание;
- расчет результатов анализа.

Далее рассмотрим технику выполнения некоторых операций гравиметрического анализа.

2.2. Техника выполнения анализа

Взятие навески анализируемого вещества. После пробоотбора берут навеску анализируемого вещества. Если массовая доля ω_A этого вещества в пробе известна, величину навески (для одного определения) рассчитывают по формуле

$$m_{\text{н}} = \frac{m_A 100}{\omega_A} = \frac{m_{\text{о}} F \cdot 100}{\omega_A}, \qquad (16)$$

где $m_{\text{н}}$ – масса навески, г; m_A – масса определяемого вещества, г; $m_{\text{о}}$ – масса осадка (гравиметрической формы), г; F – гравиметрический фактор; ω_A – массовая доля определяемого компонента в пробе, %.

Гравиметрический фактор F равен отношению молярных масс определяемого вещества и его гравиметрической формы с учетом стехиометрии:

$$F = \frac{a}{b} \ \frac{\text{молярная масса определяемого вещества}}{\text{молярная масса гравиметрической формы}}, \qquad (17)$$

где a, b – числа, на которые необходимо умножить молярные массы, чтобы количества вещества определяемого компонента в числителе и знаменате-

ле были эквивалентны. Ниже приведены примеры расчета гравиметрического фактора:

Определяемое вещество	Гравиметрическая форма	Гравиметрический фактор
MgO	MgP_2O_7	$\frac{2M(MgO)}{M(MgP_2O_7)} = 0.3622$
Fe_3O_4	Fe_2O_3	$\frac{2M(Fe_3O_4)}{3M(Fe_2O_3)} = 0.9666$

Чем меньше гравиметрический фактор, тем выше чувствительность метода и ниже погрешность определения. Для того чтобы уменьшить гравиметрический фактор, следует использовать органические осадители с высокой молярной массой.

Масса навески зависит от массы гравиметрической формы (см. формулу (16)), минимальная масса гравиметрической формы – от погрешности аналитических весов. Известно, что погрешность обычных аналитических весов равна $1 \cdot 10^{-4}$ г. Поскольку относительная погрешность гравиметрического анализа, как правило, не превышает 0.1 %, погрешность взвешивания должна составлять не более 0.1 % от минимальной массы гравиметрической формы:

$$m_o \geq \frac{1 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-1}} 100 = 0.1$$

Масса гравиметрической формы зависит от массы осаждаемой формы, если они не являются одним и тем же химическим соединением. В зависимости от структуры осадка масса осаждаемой формы составляет:

– для аморфных осадков (например, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) – 0.1 г;

– для кристаллических (например, $BaSO_4$, $PbSO_4$) – 0.2–0.5 г.

Пример. Какую навеску алюминиевого сплава, содержащего около 10 % алюминия, следует взять для определения алюминия в виде оксихинолината алюминия ($Al(C_9H_8ON)_3$) (осадитель 8-гидроксихинолин)?

Оксихинолинат алюминия – кристаллический осадок. Принимаем массу осаждаемой формы равной 0.5 г. Гравиметрическая и осаждаемая формы в этом случае совпадают. В соответствии с формулой (16)

$$m_н = \frac{m_o F 100}{\omega_A} = \frac{m(Al(C_9H_8CN)_3)}{\omega_{Al}} \frac{M(Al)}{M(Al(C_9H_8ON)_3)} 100 = \frac{0.5}{10} \frac{26.9815}{459.44} 100 = 0.3$$

После расчета приблизительной массы навески пробы анализируемого вещества необходимо взять точную навеску на аналитических весах. Навески твердых веществ обычно взвешивают в бюксах, стеклянных стакан-

чиках, на часовых стеклах, гигроскопичные и летучие вещества – только в бюксах. ***Перед взвешиванием*** бюкса (бюкса с навеской) ***на аналитических весах*** с точностью до 0.0001 г ***следует взвесить его на технических весах*** (т. е. сначала определить массу навески с точностью до 0,01 г). Существуют два метода взятия точной навески.

Первый метод заключается в следующем. Сначала взвешивают пустой бюкс, после чего в него помещают анализируемое вещество, масса которого приблизительно рассчитана, и взвешивают бюкс с навеской. Разность двух взвешиваний на аналитических весах дает массу взятой навески. Далее навеску количественно переносят в мерную колбу (химический стакан). Для этого ее пересыпают через сухую воронку в колбу, а затем смывают в колбу водой из промывалки оставшиеся в бюксе и на воронке частицы вещества.

Второй метод называется *взятием навески по разности*. Сначала взвешивают пустой бюкс, затем бюкс с навеской анализируемого вещества. После этого пересыпают навеску через сухую воронку в колбу (химический стакан) и взвешивают бюкс с оставшимися частицами вещества. По разности двух взвешиваний на аналитических весах рассчитывают массу навески.

Выбор растворителя и растворение навески анализируемого вещества является важным этапом анализа. Сначала в качестве растворителя пробуют дистиллированную воду. Если вещество не растворяется в воде, используют другие растворители (растворы кислот, щелочей, органические растворители), которые нужно выбирать с учетом химического состава анализируемого вещества; растворение должно быть полным. Объем растворителя рассчитывают таким образом, чтобы получить примерно децимолярный раствор определяемого вещества.

Некоторые вещества невозможно перевести в раствор с помощью жидких растворителей. В этих случаях используют сплавление с такими веществами, как карбонаты натрия и калия, гидросульфат, пиросульфат натрия или калия, гидроксид натрия и др.

Растворение навески обычно проводят в химических стаканах вместимостью 200–500 мл. При растворении необходимо избегать потери части навески в результате разбрызгивания раствора. Растворитель следует приливать осторожно, небольшими порциями по внутренней стороне стакана. Иногда, чтобы увеличить скорость растворения, содержимое стакана

нагревают; для этого используют водяную или песочную баню, а также электроплитку с терморегулятором.

Осаждение. Выбор осадителя производят с учетом образования удобной для анализа формы осадка, величины произведения растворимости образующейся осаждаемой формы и способности осадителя улетучиваться при высушивании. Предпочтение отдают осадителям, которые образуют с определяемым компонентом кристаллические осадки с наименьшей величиной произведения растворимости ($K_s^0 \le 10^{-8}$). Способность к улетучиванию является положительным качеством осадителя, поскольку он легко удаляется при прокаливании осадка, даже если был не полностью удален при промывании последнего.

Осаждение должно быть *количественным*. Это значит, что масса определяемого вещества (иона), оставшаяся после его осаждения в растворе, не должна превышать $2 \cdot 10^{-4}$ г. Объем раствора осадителя рассчитывают с учетом его небольшого избытка (обычно он составляет 10–50 %), исходя из взятой навески пробы и примерного содержания в ней определяемого вещества.

Пример. Какой объем 0.12 М раствора $AgNO_3$ потребуется для осаждения хлорид-иона из навески $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ массой 0.4382?

Запишем уравнение реакции

$CaCl_2 + 2AgNO_3 = 2AgCl + Ca(NO_3)_2$

Согласно закону эквивалентов

$$m(AgNO_3) = m(CaCl_2 \cdot 6H_2O)\frac{M(AgNO_3)}{M(1/2CaCl_2 \cdot 6H_2O)} = 0.4382\frac{169.87}{110.99} = 0.6707 \text{ г.}$$

Объем раствора $AgNO_3$ равен:

$$V(AgNO_3) = \frac{m(AgNO_3)}{M(AgNO_3)C_M(AgNO_3)} = \frac{0.6707}{169.87 \cdot 0.12} = 0.033 \text{ л} = 33 \text{ мл.}$$

С учетом примерно 30 %-го избытка объем раствора реагента-осадителя

$V(AgNO_3) = 33 + 33 \cdot 0.30 = 43$ мл.

Условия осаждения выбирают с учетом структуры образующегося осадка. Так, в случае образования *аморфных осадков* необходимо получать более плотные осадки, чтобы облегчить операции фильтрования и промывания. Поэтому перед осаждением в раствор добавляют вещества (электролиты), способствующие коагуляции коллоидных растворов. Осаждение

проводят, как правило, из горячих растворов медленным добавлением раствора осадителя при перемешивании. Полученный аморфный осадок не настаивают над маточным раствором, а сразу после осаждения содержимое стакана, в котором проведено осаждение, сильно разбавляют горячей водой, после чего осадок отфильтровывают и промывают. Таким образом, условия осаждения аморфных осадков определяются способностью к пептизации и образованию коллоидных растворов, а также высокой адсорбционной способностью, приводящей к их загрязнению.

При получении *кристаллических осадков* стремятся к образованию крупных кристаллов, чтобы уменьшить соосаждение и адсорбцию посторонних ионов. Поэтому осаждение проводят из горячих (70–80 ^{o}C) разбавленных растворов путем медленного прибавления раствора реагента-осадителя при непрерывном перемешивании смесей. Затем образовавшийся кристаллический осадок вместе с маточным раствором настаивают не менее 12 ч. При настаивании ("старении") осадка происходит укрупнение и совершенствование кристаллов и получение их в чистой, практически свободной от примесей форме. Укрупнение кристаллов обусловлено высокой растворимостью очень мелких кристаллов вещества по сравнению с растворимостью более крупных кристаллов при прочих равных условиях.

Обычно осаждение проводят в химических стаканах вместимостью 200–400 мл. При получении кристаллических осадков исследуемый раствор разбавляют до нужного объема, добавляют в него необходимые реагенты и нагревают, не доводя до кипения, на электроплитке с терморегулятором. Затем помещают в стакан стеклянную палочку с резиновым наконечником так, чтобы наконечник был снаружи. Раствор реагента-осадителя помещают в бюретку, стакан с исследуемым раствором ставят под бюретку таким образом, чтобы носик бюретки находился внутри стакана, и медленно, по каплям, добавляют раствор осадителя (рассчитанный объем) при непрерывном перемешивании содержимого стакана стеклянной палочкой (не касаясь стенок стакана). Раствор осадителя должен литься по внутренней стенке стакана, а не падать каплями в середину – это предотвратит его разбрызгивание.

После добавления рассчитанного объема раствора осадителя необходимо проверить *полноту осаждения* определяемого вещества. С этой целью дают осадку осесть на дно стакана и к просветленному раствору добавляют несколько капель раствора осадителя, наблюдая при этом, не появится ли муть в местах падения капель. Если муть не появляется,

считают, что достигнуто полное осаждение. В случае образования мути необходимо прибавить еще несколько миллилитров раствора осадителя и снова проверить полноту осаждения.

Фильтрование. Проводят для отделения осадка от маточного раствора. Выбор материала для фильтрования зависит от свойств осадка и жидкости над ним. Наиболее часто в количественном анализе используют беззольные бумажные фильтры. При сгорании они образуют золу, масса которой составляет обычно менее 0.1 мг, поэтому ею можно пренебречь. Бумажные фильтры имеют разные диаметр и пористость. О степени пористости можно узнать по цвету упаковки фильтра. Принята следующая маркировка бумажных фильтров.

Красная лента – быстрофильтрующие, диаметр пор ~ 10 мкм; предназначены для фильтрования аморфных осадков, например гидроксида железа и алюминия.

Белая лента – среднефильтрующие, диаметр пор ~ 3.5 мкм; используются для фильтрования крупнокристаллических осадков типа $CaC_2O_4 \cdot H_2O$.

Синяя лента – медленнофильтрующие, самые плотные, диаметр пор ~ 1.0–2.5 мкм; применяются для отделения мелкокристаллических осадков ($BaSO_4$ и др.)

Техника фильтрования с помощью бумажного фильтра заключается в следующем. Фильтр складывают пополам, затем полученный полукруг перегибают еще раз пополам. После этого разворачивают фильтр таким образом, чтобы образовался конус, и вставляют его в стеклянную воронку. Ее подбирают по размеру фильтра, край которого должен быть ниже края воронки на 5–8 мм. Фильтр слегка смачивают дистиллированной водой из промывалки и осторожно прижимают к краям воронки. Затем воронку с фильтром вставляют в кольцо штатива, подставляют под нее стакан для сбора фильтрата, при этом носик воронки должен касаться внутренней стороны стакана.

Далее приступают к фильтрованию: осторожно, по стеклянной палочке, сливают прозрачный раствор на фильтр, не взмучивая осадок, наполняя фильтр таким образом, чтобы уровень жидкости был на ~ 5 мм ниже края фильтра. При фильтровании палочка должна находиться над фильтром или в стакане (*нельзя класть палочку на стол!*).

После того как вся жидкость с осадка будет слита, осадок промывают выбранной промывной жидкостью.

Промывание осадка. В процессе осаждения образующийся осадок захватывает примеси, содержащиеся в растворе, поэтому его необходимо промыть. Так, после отделения от раствора кристаллические осадки промывают *декантацией* и переносят на фильтр. Аморфные осадки промывают на фильтре предварительно выбранной промывной жидкостью. В качестве такой жидкости можно использовать воду, но чаще применяют разбавленные растворы электролитов, в которых содержится одноименный с осаждаемой формой ион и которые при высушивании или прокаливании улетучиваются. Аморфные осадки промывают в основном растворами электролитов-коагулянтов. *Присутствие электролита-коагулянта – обязательное условие получения аморфных осадков!*

Использовать большой объем промывной жидкости нельзя, так как при частичном растворении осадка потери могут превысить погрешность взвешивания, что приведет к недостоверному результату анализа. В связи с этим следует предварительно рассчитывать максимально возможный объем промывной жидкости.

Пример. Рассчитайте максимальный объем воды, необходимой для промывания осадка AgCl.

Потеря массы осадка в результате растворения при промывании не должна превышать погрешности аналитических весов: $m(\text{AgCl}) \le 2\cdot10^{-4}$ г или $n(\text{AgCl}) \le \dfrac{m(\text{AgCl})}{\text{M}(\text{AgCl})} = \dfrac{2\cdot10^{-4}}{143.3209} = 1\cdot10^{-6}$ моль.

Растворимость AgCl в воде равна:

$$S(\text{AgCl}) = \sqrt{K_s(\text{AgCl})} = \sqrt{1.78\cdot10^{-10}} = 1.33\cdot10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Тогда максимальный объем воды для промывания осадка

$$V_{\max}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{AgCl})}{S(\text{AgCl})} = \frac{1\cdot10^{-6}}{1.33\cdot10^{-5}} \approx 0.08 \quad =$$

Эффективность удаления примесей при промывании осадка можно увеличить путем разделения промывной жидкости на несколько порций. Количество порций N промывной жидкости можно рассчитать по формуле

$$N = \frac{\lg(C_\text{к} / C_0)}{\lg[V_\text{у} / (V_\text{у} + V)]}, \qquad (18)$$

где C_0, $C_\text{к}$ – начальная и конечная концентрации вещества, загрязняющего осадок; V – объем одной порции промывной жидкости; $V_\text{у}$ – объем промывной жидкости, удерживаемой осадком, $V_\text{у}$ = 1 мл.

Конечную концентрацию $C_к$ можно рассчитать по формуле $m_п = C_к V_у М$, где $m_п = 2 \cdot 10^{-4}$ г – масса примесей, оставшихся в осадке.

Промывание декантацией заключается в том, что в стакан с осадком наливают порцию промывной жидкости, взмучивают осадок, перемешивая содержимое стеклянной палочкой, дают ему отстояться несколько минут и затем просветленную жидкость сливают по палочке на фильтр, оставляя основную часть осадка в стакане. *Прежде чем вливать новую порцию жидкости на фильтр, надо дать предыдущей порции стечь до конца.* Эту операцию повторяют 2–3 раза.

После промывания кристаллического осадка декантацией его следует перенести на фильтр. Для этого небольшие порции промывной жидкости наливают в стакан, взмучивают осадок и, не давая отстояться, переносят его на фильтр. Стеклянную палочку ополаскивают промывной жидкостью из промывалки над фильтром для перенесения частиц осадка с палочки на фильтр. Затем небольшим кусочком беззольного фильтра протирают палочку и помещают его на фильтр с осадком. В случае необходимости можно протереть внутренние стенки стакана другим кусочком фильтра с помощью стеклянной палочки, после чего его также следует присоединить к осадку на фильтре.

Для выполнения всех операций, связанных с промыванием и перенесением осадка на фильтр, *необходимо использовать объем промывной жидкости, не превышающий предварительно рассчитанного максимального объема*.

Высушивание и/или прокаливание осадка. Перед взвешиванием промытый осадок высушивают и при необходимости прокаливают *до постоянной массы.* Масса считается постоянной, если результаты двух последних взвешиваний после прокаливания (высушивания) различаются не более чем на 0.2 мг. Выбор операции для получения осадка с постоянной массой (гравиметрической формы) зависит от свойств осадка и способа фильтрования. Так, использование бумажных фильтров в большинстве случаев предполагает прокаливание осадков. Профильтрованные через стеклянный фильтр осадки высушивают вместе с фильтром в сушильном шкафу.

Прокаливание осадков проводится в фарфоровых или платиновых тиглях в муфельных печах. Выбор температуры прокаливания (300–1100 ^{o}C) определяется свойствами осаждаемой и гравиметрической форм.

Вначале пустой тигель доводят до постоянной массы. Для этого чисто вымытый тигель прокаливают в муфельной печи в течение часа при той же

температуре, при которой будет прокаливаться осадок. Затем тигель с помощью тигельных щипцов переносят в эксикатор, где охлаждают до комнатной температуры, после чего взвешивают на аналитических весах. Далее снова прокаливают тигель в течение 15 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Операцию повторяют до тех пор, пока не доведут тигель до постоянной массы.

В процессе работы тигель должен находиться либо в муфельной печи, либо в эксикаторе, либо на чашке весов при взвешивании. *Нельзя хранить тигель на воздухе!*

Перед прокаливанием фильтр с перенесенным на него осадком необходимо высушить, а затем озолить. Для этого воронку с фильтром помещают на непродолжительное время в сушильный шкаф с температурой 100–150 °С. После того как фильтр будет подсушен, его извлекают из воронки и сворачивают таким образом, чтобы осадок оказался внутри полученного пакетика. Далее проводят операцию *озоления*. С этой целью пакетик с осадком помещают в доведенный до постоянной массы тигель, который ставят в фарфоровый треугольник, помещенный на кольцо штатива, и медленно нагревают на маленьком пламени газовой горелки (спиртовки). Нагревание проводят до тех пор, пока весь фильтр не обуглится. Если произойдет загорание фильтра, необходимо убрать пламя горелки и закрыть тигель крышкой (предметным стеклом) для предотвращения доступа кислорода. Когда пламя погаснет, можно продолжать озоление.

После озоления тигель с осадком помещают в муфельную печь и прокаливают при выбранной температуре в течение некоторого времени. Затем тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. Операцию повторяют несколько раз до достижения постоянной массы тигля с осадком.

Расчет результатов анализа. Массу m_A определяемого вещества рассчитывают по формуле

$$m_A = m_{\text{о}} F = (m_{\text{т+о}} - m_{\text{т}})F, \qquad (19)$$

где F – гравиметрический фактор; $m_{\text{о}}$ – масса гравиметрической формы, $m_{\text{о}} = (m_{\text{т+о}} - m_{\text{т}})$ (здесь $m_{\text{т}}$ – масса тигля; $m_{\text{т+о}}$ – масса тигля с осадком).

Массовую долю ω_A определяемого компонента в пробе рассчитывают по формуле, учитывающей два точных взвешивания:

$$\omega_A = \frac{m_{\text{о}} F \cdot 100}{m_{\text{н}}} = \frac{(m_{\text{т+о}} - m_{\text{т}})F \cdot 100}{m_{\text{б+н}} - m_{\text{б}}}, \qquad (20)$$

где $m_н = (m_{б+н} - m_б)$ – масса навески анализируемого образца; $m_б$ – масса бюкса; $m_{б+н}$ – масса бюкса с навеской.

По формуле (19) рассчитывают ***погрешность гравиметрического определения*** массы вещества m_A. Если пренебречь погрешностью гравиметрического фактора, то выборочная дисперсия случайных погрешностей в соответствии с правилом сложения случайных погрешностей (см. табл. 2) и с учетом двойного взвешивания равна: $s^2_{m(о)} = 2s^2_e$ (где s_e = 0.0002 г – для аналитических весов 2-го класса точности).

Дисперсию массы определяемого компонента m_A можно представить в виде

$$s^2_{m(A)} = \left(\frac{\partial\ m_A}{\partial\ m}\right)^2 s^2_{m(о)} = F^2 s^2_{m(о)} = F^2 2s^2_e; \qquad (21)$$

$$s_{m(A)} = \sqrt{2}Fs_e. \qquad (22)$$

Погрешность определения массовой доли ω_A определяемого компонента в соответствии с формулой (20) равна: $s^2_{m(о)} = s^2_{m(н)} = 2s^2_e$. Дисперсию массовой доли можно представить как сумму дисперсий некоррелированных переменных $m_о$ и $m_н$:

$$s^2_{\omega(A)} = \left(\frac{\partial\ \omega_A}{\partial\ m_о}\right)^2 s^2_{m(о)} + \left(\frac{\partial\ \omega_A}{\partial\ m}\right)^2 s^2_{m(} = \frac{F^2}{m^2} s^2_m + \frac{F^2 m^2_о}{m^4} s^2_m =$$

$$= 2s^2_e F^2 \frac{m^2_о + m^2}{m^4_н}; \qquad (23)$$

$$s_{\omega(A)} = \frac{\sqrt{2}s_e F}{m^2_н}\sqrt{m^2_н + m^2_о}. \qquad (24)$$

Абсолютные погрешности $s_{m(A)}$ и $s_{\omega(A)}$ гравиметрического определения зависят от величины гравиметрического фактора: чем выше F, тем больше абсолютная погрешность. На величину относительных погрешностей определения $\frac{s_{m(A)}}{m_A}$ и $\frac{s_{\omega(A)}}{\omega_A}$ гравиметрический фактор влияет только косвенно, поскольку не входит в формулу для расчета относительной погрешности:

$$\frac{s_{m(A)}}{m(A)} = \frac{\sqrt{2}s_e}{m_о}; \qquad (25)$$

$$\frac{s_{\omega(A)}}{\omega_A} = \frac{\sqrt{2}s_e}{m_{\text{о}}^2 m_{\text{н}}^2}\sqrt{m_{\text{о}}^2 + m_{\text{н}}^2}. \qquad (26)$$

Аналогичный результат получают, если для определения относительной погрешности использовано выражение

$$\frac{s_{\omega(A)}}{\omega_A} = \sqrt{\left(\frac{s_{m(\text{о})}}{m_{\text{о}}}\right)^2 + \left(\frac{s_{m(\text{н})}}{m_{\text{н}}}\right)^2}. \qquad (27)$$

Пример. Навеску образца массой 0.6537 г, в которой содержится Ba^{2+}, растворили в воде и осадили серной кислотой в виде $BaSO_4$. После фильтрования и прокаливания в кварцевом тигле осадок взвесили на аналитических весах – его масса составила 0.4288 г. Рассчитайте массовую долю Ba^{2+} в образце.

По формулам (17) и (20) находим

$$F = \frac{\text{M(Ba)}}{\text{M(BaSO}_4\text{)}} = \frac{137.34}{233.40} = 0.5884;$$

$$\omega_{Ba^{2+}} = \frac{0.4288 \cdot 0.5884 \cdot 100}{0.6537} = 38.60\ \%.$$

Систематическая погрешность определения в соответствии с формулой (24) составляет

$$s_{\omega(A)} = \frac{\sqrt{2} \cdot 0.0002 \cdot 0.5884}{0.6537^2}\sqrt{0.6537^2 + 0.4288^2} = 0.0003$$

или $s_{\omega(A)} = 0{,}03\ \%$.

Окончательно получаем

$$\omega_{Ba^{2+}} = (38.60 \pm 0.03)\ \%.$$

При выполнении нескольких параллельных определений случайная погрешность может уменьшиться.

2.3. Практические работы

Работа 1. Определение серной кислоты в растворе

Определение H_2SO_4 в растворах основано на осаждении SO_4^{2-} в виде $BaSO_4$ (кристаллический осадок): $SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4$.

Осадок выделяют из нагретого слабокислого раствора и прокаливают при температуре около 800 °С в муфельной печи. Гравиметрической формой является осадок $BaSO_4$.

Цель работы – определение массы серной кислоты в водном растворе.

Реактивы. HCl (2 М р-р), $BaCl_2$, (0.5 М (1/2, $BaCl_2$) р-р), $AgNO_3$ (1 %-й р-р), HNO_3 (2 М р-р).

Выполнение работы

1. Студенты получают у лаборанта раствор серной кислоты в стакане вместимостью 300 мл. Перед осаждением рассчитывают объем раствора осадителя $BaCl_2$, исходя из следующих условий: 1) концентрация раствора C(1/2, $BaCl_2$) = 0.5 моль/л; 2) масса осадка $BaSO_4$ равна 0.5 г; 3) избыток осадителя составляет 50 %.

2. *Осаждение*. Полученный раствор серной кислоты разбавляют 50–75 мл дистиллированной воды, добавляют в него 2–3 мл 2 М раствора соляной кислоты и нагревают на плитке с терморегулятором до 80 ^oC. В другом стакане нагревают 40 мл 0.5 М раствора хлорида бария (1/2, $BaCl_2$) до той же температуры, после чего нагретый раствор помещают в бюретку и приступают к осаждению. Раствор $BaCl_2$ медленно, по каплям, приливают к нагретому исследуемому раствору серной кислоты, помешивая его стеклянной палочкой таким образом, чтобы палочка не касалась стенок и дна стакана. Во время осаждения стеклянную палочку вынимать из стакана нельзя, так как в этом случае может быть потеряна часть находящегося на ней осадка.

После того как будет прилит рассчитанный объем осадителя (хлорида бария), проверяют полноту осаждения. Для этого к просветленной жидкости (после оседания осадка) добавляют несколько капель хлорида бария и наблюдают, не появится ли муть в местах падения капель.

По достижении полноты осаждения, не вынимая палочки из стакана, накрывают его фильтровальной бумагой для защиты от пыли и оставляют до следующего занятия для созревания осадка.

3. *Фильтрование и промывание осадка*. Предварительно необходимо рассчитать максимальный объем промывной жидкости (в данном случае – воды), который можно использовать для промывания осадка и перенесения его на фильтр.

Для фильтрования применяют плотный беззольный фильтр с маркировкой "синяя лента" и стеклянную воронку. Помещают воронку с фильтром в кольцо штатива, под нее подставляют чистый стакан для сбора фильтрата и фильтруют нагретую жидкость. Когда сливание жидкости с осадка становится невозможным, необходимо убедиться в том, что в фильтрате

отсутствуют малейшие признаки мути (осадок не проходит сквозь фильтр). Если фильтрат окажется мутным, нужно снова профильтровать его через тот же фильтр. Фильтрование повторяют до тех пор, пока поры фильтра не забьются частицами осадка и фильтрат не станет совершенно прозрачным.

Затем осадок 2–3 раза промывают декантацией для удаления хлорид-ионов, наливая в стакан небольшие порции (по 20–25 мл) холодной дистиллированной воды. По окончании последней декантации осторожно (*самая ответственная операция!*) количественно переносят осадок на фильтр. Далее проверяют полноту удаления хлорид-ионов. Для этого в пробирку собирают порцию фильтрата (несколько капель из воронки), подкисляют его 1-2 каплями 2 М раствора азотной кислоты и добавляют несколько капель раствора нитрата серебра. Отсутствие мути свидетельствует о полном удалении хлорид-ионов из осадка.

Параллельно с фильтрованием и промыванием осадка доводят тигель до постоянной массы (при 800 ^{o}C).

4. *Высушивание и прокаливание осадка.* Воронку с фильтром и перенесенным на него осадком накрывают влажной фильтровальной бумагой (*не беззольным фильтром!*) и подсушивают в течение 20–30 мин в сушильном шкафу при температуре 100–105 ^{o}C. При этом следят за тем, чтобы не пересушить фильтр, поскольку в этом случае он может поломаться при сворачивании и часть осадка будет потеряна.

Подсушенный фильтр с осадком складывают, осторожно помещают в доведенный до постоянной массы тигель, озоляют и прокаливают до постоянной массы при температуре 800 ^{o}C. Первое прокаливание тигля с осадком проводят в течение 20–25 мин, после чего охлаждают его в эксикаторе и взвешивают. Затем снова прокаливают в течение 10–15 мин, охлаждают и взвешивают – и так до получения постоянной массы.

5. *Расчет результатов анализа*. Например, в процессе анализа были получены следующие данные.

Масса тигля $m_{т}$ (в г):

– после 1-го прокаливания – 12.2445;

– после 2-го прокаливания – 12.2433;

– после 3-го прокаливания – 12.2432.

Масса тигля с осадком $m_{т + о}$ (в г):

– после 1-го прокаливания – 12.7085;

– после 2-го прокаливания – 12.7076;

– после 3-го прокаливания – 11.7078.

Масса гравиметрической формы (осадка) $BaSO_4$ составляет

$m_o = m(BaSO_4) = 12.7077 - 12.2432 = 0.4645$ г.

Гравиметрический фактор в соответствии с формулой (17)

$$F = \frac{M(H_2SO_4)}{M(BaSO_4)} = \frac{98.079}{233.40} = 0.4202.$$

Масса серной кислоты в соответствии с формулой (19)

$$m(H_2SO_4) = m(BaSO_4)F = 0.4645 \cdot 0.4202 = 0.1952 \text{ г}.$$

Погрешность определения рассчитывают по формуле (22)

$$s_{m(H_2SO_4)} = \sqrt{2}Fs_e = \sqrt{2} \cdot 0.4202 \cdot 0.0002 = 0.0001$$

Окончательный результат анализа записывают в виде

$m(H_2SO_4) = (0.1952 \pm 0.0001)$ г.

Работа 2. Определение сульфатов в смеси солей

Определение сульфатов в смеси веществ, растворимых в воде, основано на осаждении сульфа-иона SO_4^{2-} в виде кристаллического осадка $BaSO_4$:

$SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4$

Как и в предыдущей работе, осадок выделяют из нагретого слабокислого раствора и прокаливают при температуре около 800 ^oC. Гравиметрической формой является $BaSO_4$.

Цель работы – определение содержания сульфата натрия (массовой доли) в смеси солей хлорида натрия и сульфата натрия.

Реактивы: HCl (2 М р-р), $BaCl_2$ (0.5 М (1/2, $BaCl_2$) р-р), $AgNO_3$ (1 %-й р-р), HNO_3 (2 М р-р).

Выполнение работы

1. Студенты получают у лаборанта смесь сухих солей NaCl и Na_2SO_4.

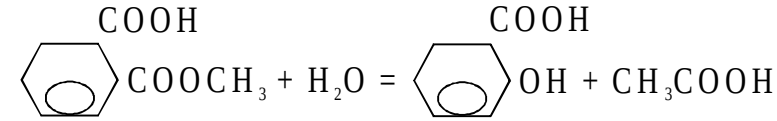
2. *Взятие навески.* Взвешивают на аналитических весах точную навеску (~ 0.4 г) анализируемой смеси и переносят в стакан вместимостью 300–400 мл, в который помещают стеклянную палочку. Затем растворяют навеску в 150–200 мл воды, подкисляют полученный раствор 2-3 мл 2 М раствора HCl и нагревают его почти до кипения.

Далее рассчитывают объем раствора осадителя $BaCl_2$ и объем промывной жидкости (воды), проводят осаждение, фильтрование, промывание и прокаливание осадка $BaSO_4$, как указано в работе 1 и в пп. 2.2 "Техника выполнения анализа".

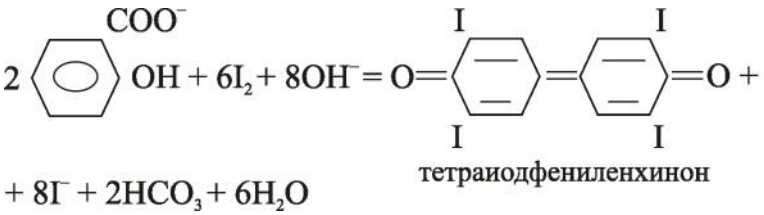
3. *Расчет результатов анализа*. Экспериментально определив массу гравиметрической формы (осадка $BaSO_4$), вычисляют массовую долю сульфата натрия в смеси по формуле (20) при $F = \frac{M(Na_2SO_4)}{M(BaSO_4)}$. Погрешность определения $s_{\omega(Na_2SO_4)}$ рассчитывают по формуле (24). Окончательный результат записывают в виде $\omega(Na_2SO_4) \pm s_{\omega(Na_2SO_4)}$.

Работа 3. Определение ацетилсалициловой кислоты

Определение ацетилсалициловой кислоты ($C_9H_8O_4$) основано на ее переводе в салициловую кислоту ($C_7H_6O_3$) при растворении в воде и последующем осаждении иодом из щелочного раствора в виде тетраиодфениленхинона $(C_6H_2I_2O)_2$.



ацетилсалициловая кислота салициловая кислота (*)



тетраиодфениленхинон

$+ 8I^- + 2HCO_3 + 6H_2O$ (**)

Цель работы – определение содержания (массовой доли) ацетилсалициловой кислоты.

Реактивы: Na_2CO_3 (0.1 М р-р), I_2 (0.1 М (1/2, I_2) р-р в KI), HNO_3 (2 М р-р), H_2O_2 (2 М р-р), крахмал (1 %-й р-р).

Выполнение работы

1. Студенты получают у лаборанта вещество (препарат), которое содержит ацетилсалициловую кислоту.

2. *Взятие навески*. Предварительно рассчитывают навеску препарата, содержащего ~ 95 % ацетилсалициловой кислоты для получения по уравнению (*) 50 мл 0.01 М раствора салициловой кислоты. Для этого используют формулу

$$m_н = \frac{VC_M M(C_9H_8O_4)100}{\omega(C_9H_8O_4)}.$$

Рассчитанную навеску взвешивают на аналитических весах, переносят в круглодонную колбу вместимостью 100–150 мл и растворяют в 50 мл 0.1 М раствора карбоната натрия.

3. *Осаждение*. Перед осаждением необходимо рассчитать объем раствора осадителя I_2, исходя из следующих условий: 1) концентрация раствора C (1/2, I_2) = 0.1 моль/л; 2) масса осадка $(C_6H_2I_2O)_2$ равна 0.5 г; 3) избыток осадителя 100 %.

Приготовленный раствор ацетилсалициловой кислоты нагревают в колбе с обратным холодильником в течение 20 мин. При этом ацетилсалициловая кислота превращается в салициловую. Если в колбе образуется осадок, то после прекращения нагревания его отфильтровывают.

Далее к раствору салициловой кислоты добавляют рассчитанный объем раствора иода и отстаивают в течение часа – в результате образуется желтый осадок тетраиодфениленхинона.

Параллельно с осаждением доводят стеклянный фильтрующий тигель до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 120–150 ^{o}C.

4. *Фильтрование, промывание и высушивание осадка*. Образовавшийся осадок отфильтровывают в стеклянный фильтрующий тигель, предварительно доведенный до постоянной массы. Промывают осадок на фильтре водой до полного удаления иодид-ионов I^-. Полноту удаления I^- проверяют следующим образом. В пробирку собирают порцию (~ 1 мл) фильтрата, подкисляют его 1-2 каплями 2 М азотной кислоты, добавляют несколько капель перекиси водорода и 1-2 капли раствора крахмала – отсутствие синего окрашивания свидетельствует об отсутствии иодид-ионов.

Промытый осадок высушивают в сушильном шкафу при температуре 120–150 ^{o}C до постоянной массы.

5. *Расчет результатов анализа*. Экспериментально определив массу гравиметрической формы (осадка $(C_6H_2I_2O)_2$), по формуле (20) рассчитывают массовую долю ацетилсалициловой кислоты в исследуемом препарате при $F = \dfrac{2M(C_9H_8O_4)}{M[(C_6H_2I_2O)_2]}$. Погрешность определения $s_{\omega(C_9H_8O_4)}$ вычисляют по формуле (24). Окончательный результат записывают в виде $\omega(C_9H_8O_4) \pm s_{\omega(C_9H_8O_4)}$.

Работа 4. Определение железа в водном растворе

При гравиметрическом определении Fe^{3+} в водных растворах его осаждают в виде водного гидроксида, смещая протолитические реакции гидролиза в сторону образования гидроксида железа (III) добавлением аммиака:

$$[Fe(H_2O)_x]^{3+} + 3H_2O + 3NH_3 = [Fe(OH)_3(H_2O)_x] + 3NH_4^+$$

Гидроксид железа прокаливают в муфельной печи при температуре 800 °С:

$$2Fe(OH)_3 \cdot xH_2O \rightarrow Fe_2O_3 + (x + 3)\ H_2O$$

Осаждаемая форма – аморфный осадок $Fe(OH)_3 \cdot xH_2O$, гравиметрическая – Fe_2O_3.

Растворимость гидроксида железа очень мала ($K_s^0 = 3.2 \cdot 10^{-38}$), поэтому он количественно осаждается даже из слабокислых растворов. Образующийся при этом осадок аморфен и имеет большую поверхность. Для лучшей коагуляции осадка осаждение проводят из горячих растворов в присутствии электролитов (солей аммония). Осадок промывают горячим 1 %-м раствором хлорида аммония.

Озолять осадок нужно на горелке при доступе воздуха, прокаливать лучше в муфельной печи при 800 °С (при более высокой температуре возможно частичное восстановление Fe_2O_3 до Fe_3O_4).

Цель работы – определение массы железа в растворе соли Мора.

Реактивы: NH_4Cl (крист., х. ч), HNO_3 (конц., ρ = 1.40 г/мл), HNO_3 (2 М р-р), NH_3 (разбав. р-р 1:1), NH_4NO_3 (1 %-й р-р), $AgNO_3$ (1 %-й р-р).

Выполнение работы

1. Студенты получают у лаборанта исследуемый раствор соли Мора (7–10 мл), содержащий не более 0.1 г железа, в стакане вместимостью 300–400 мл, затем в него помещают стеклянную палочку.

К исследуемому раствору прибавляют 10 мл дистиллированной воды и ~ 3 г NH_4Cl, после чего раствор нагревают почти до кипения (но не кипятят) на электроплитке с терморегулятором. Затем добавляют по каплям при перемешивании 1-2 мл концентрированного раствора HNO_3 и продолжают нагревание еще в течение 3–5 мин. Далее к раствору добавляют 100–150 мл воды и нагревают его почти до кипения.

2. *Осаждение*. К горячему раствору приливают раствор аммиака при перемешивании до появления явного запаха аммиака (нужно убедиться,

что раствор пахнет аммиаком), после чего раствор с осадком оставляют на 5 мин и приступают к фильтрованию.

3. *Фильтрование* и *промывание осадка*. Фильтруют через фильтр "белая лента". Слив на фильтр жидкость с осадка, промывают осадок несколько раз декантацией горячим 1 %-м раствором NH_4NO_3 (порциями по 20–25 мл). Затем переносят осадок на фильтр, оставшиеся в стакане и на палочке частицы осадка снимают кусочками беззольного фильтра и промывают осадок на фильтре горячим 1 %-м раствором NH_4NO_3 до полного удаления хлорид-ионов. Полноту удаления Cl^- проверяют следующим образом. В пробирку собирают порцию (~ 1 мл) фильтрата, подкисляют его 1-2 каплями 2 М азотной кислоты, добавляют несколько капель нитрата серебра – отсутствие мути свидетельствует об отсутствии хлорид-ионов.

Параллельно с фильтрованием и промыванием осадка доводят тигель до постоянной массы, прокаливая его в муфельной печи при температуре 800 ^oC.

4. *Высушивание и прокаливание осадка.* Фильтр вместе с промытым осадком подсушивают в сушильном шкафу при температуре 100–120 ^oC, затем сворачивают и помещают в доведенный до постоянной массы тигель. После этого озоляют фильтр на маленьком пламени горелки так, чтобы он не загорелся. После озоления тигель с осадком прокаливают по 10–15 мин до получения постоянной массы в муфельной печи при 800 ^oC.

5. *Расчет результатов анализа*. Экспериментально определив массу гравиметрической формы (Fe_2O_3), по формуле (19) рассчитывают массу железа m_{Fe} в исследуемом растворе при $F = \dfrac{2M(Fe)}{M(Fe_2O_3)}$. Погрешность определения $s_{m(Fe)}$ вычисляют по формуле (22). Окончательный результат определения массы железа в растворе записывают в виде $m(Fe) \pm s_{m(Fe)}$.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается сущность гравиметрического анализа по методу осаждения?

2. Назовите преимущества и недостатки гравиметрического метода. В каких случаях ему отдается предпочтение перед другими методами?

3. Что такое осаждаемая форма? гравиметрическая форма? Какие требования предъявляются к ним в гравиметрическом анализе?

4. Что представляет собой гравиметрический фактор? Рассчитайте гравиметрический фактор при определении железа, если гравиметрической формой является оксид железа (III).

5. Как рассчитывается навеска анализируемого вещества для проведения гравиметрического определения? Назовите способы взятия навески.

6. Какие требования предъявляются к реакциям, используемым в гравиметрическом анализе? Перечислите аналитические характеристики метода.

7. Какая из следующих солей кальция наиболее приемлема в качестве осаждаемой формы: $CaSO_4$ ($K_s^0 = 2{,}37 \cdot 10^{-5}$), $CaCO_3$ ($K_s^0 = 4{,}8 \cdot 10^{-9}$) или CaC_2O_4 ($K_s^0 = 2{,}3 \cdot 10^{-9}$)? Почему?

8. Как влияют на полноту осаждения температура раствора, количество осадителя, присутствие посторонних электролитов?

9. Как зависит растворимость: 1) AgCl от концентрации Cl^-; 2) CaC_2O_4 от концентрации $C_2O_4^{2-}$; 3) диметилглиоксимата никеля ($Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$) от концентрации H^+? Объясните и приведите соответствующие химические реакции.

10. Какую цель преследуют, используя при осаждении определяемого компонента избыток осадителя? Почему нельзя брать слишком большой избыток?

11. Назовите условия осаждения кристаллических и аморфных осадков.

12. В каком случае осаждение считается полным (количественным)?

13. Что такое относительное перенасыщение? Как оно влияет на процесс образования кристаллического осадка, а именно на число центров кристаллизации, скорость кристаллизации, размер кристаллов?

14. Почему осаждение сульфата бария производится: 1) из разбавленных растворов; 2) нагретых растворов; 3) слабокислых растворов?

15. Какие процессы происходят при настаивании растворов с осадком и созревании кристаллических осадков?

16. К каким ошибкам может привести способность аморфных осадков образовывать коллоидные растворы? Какие условия необходимо создавать для коагуляции коллоидных растворов?

17. Дайте определения понятий *адсорбция*, *окклюзия*. Какие аналитические приемы используются для уменьшения адсорбции и окклюзии?

18. Что представляет собой соосаждение? Какие физико-химические процессы приводят к соосаждению?

19. Какую соль бария необходимо использовать в качестве осадителя для получения наиболее чистого осадка $BaSO_4$: $Ba(NO_3)_2$, $BaBr_2$, $BaCl_2$ или $Ba(ClO_4)_2$? Почему?

20. Какое влияние оказывают объем промывной жидкости и кратность промывания на эффективность промывания осадка?

21. Что используют в качестве промывной жидкости? Как рассчитать ее объем?

22. В чем заключается способ промывания осадка декантацией?

23. Что понимают под пептизацией осадка? Как предотвратить пептизацию, например $Fe(OH)_3$, при промывании?

24. Каким образом можно довести тигель до постоянной массы?

25. Как рассчитывается погрешность при гравиметрических определениях?

РАЗДЕЛ 3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

3.1. Основные положения

Метод химического анализа, основанный на точном измерении объема стандартного раствора реагента (титранта), израсходованного на реакцию с определяемым веществом, называется ***титриметрическим***.

Титрованием называется операция постепенного приливания раствора с точно известной концентрацией (***титранта***) к точно измеренному объему исследуемого раствора до тех пор, пока тем или иным способом не будет установлено, что затраченное количество реагента эквивалентно количеству определяемого вещества.

Раствор титранта должен быть *стандартизован*. Под стандартизацией раствора титранта понимают установление его точной концентрации с относительной погрешностью, обычно не превышающей $\pm$ 0.1 %.

В некоторых химических реакциях, в частности кислотно-основных, окислительно-восстановительных, принимает участие не целая формульная единица, а лишь ее часть, называемая ***эквивалентом***.

Вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах. Все расчеты в титриметрическом анализе основаны на *принципе эквивалентности*. При выполнении анализа титрование заканчивается в ***точке эквива-***

лентности, в которой количество вещества добавленного титранта *B* эквивалентно количеству определяемого компонента *A*:

$$n\,(A) = n\,(B), \qquad (28)$$

или

$$C(f_A, A)\,V(A) = C(f_B, B)\,V(B), \qquad (29)$$

или

$$\frac{m(A)}{\mathrm{M}(f_A, A)} = \frac{m(B)}{\mathrm{M}(f_B, B)}, \qquad (30)$$

где $n(A)$ и $n(B)$ – количество вещества эквивалентов определяемого вещества и титранта соответственно, моль; $C(f_A, A)$, $C(f_B, B)$ – молярные концентрации эквивалентов определяемого вещества и титранта, моль/л; $V(A)$, $V(B)$ – объемы раствора определяемого вещества и титранта, л; $m(A)$, $m(B)$ – масса навески определяемого вещества и титранта, г; $\mathrm{M}(f_A, A)$, $\mathrm{M}(f_B, B)$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества и титранта, г/моль; $\mathrm{M}(f_A, A) = \mathrm{M}(A)\,f_A$ ($\mathrm{M}(A)$ – молярная масса вещества *A*; f_A – фактор эквивалентности вещества *A*.

Фактор эквивалентности вещества A – это число, обозначающее долю реальной частицы вещества *A*, эквивалентную одному иону водорода в конкретной кислотно-основной реакции или одному электрону в конкретной окислительно-восстановительной реакции ($f_A \le 1$).

Эквивалент вещества A – это реальная или условная частица вещества *A*, которая эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Титриметрический анализ в отношении скорости выполнения имеет огромное преимущество по сравнению с гравиметрическим. Это обусловлено тем, что вместо взвешивания продукта реакции, которому в гравиметрическом анализе предшествуют операции промывания, прокаливания осадка и доведения тигля до постоянной массы, при титриметрическом анализе измеряют объем затрачиваемого на его проведение раствора реагента, концентрация которого всегда точно известна. Таким образом, в титриметрическом (объемном) анализе количественное определение веществ осуществляется путем точного измерения объемов растворов двух вступающих в реакцию веществ, концентрация одного из которых известна. Установление объема титранта данной концентрации, соответствующего

эквивалентному количеству определяемого вещества, т. е. установление точки эквивалентности, производится с помощью ***индикатора***.

По типу химической реакции, лежащей в основе определения вещества, титриметрические методы можно классифицировать:

1) на кислотно-основное титрование,

2) окислительно-восстановительное,

3) комплексонометрическое,

4) осадительное.

Используемые в титриметрическом анализе химические реакции *должны*:

– протекать стехиометрично;

– тем или иным способом (чаще всего с помощью индикатора) фиксировать точку эквивалентности (что бывает далеко не всегда);

– количественно протекать вплоть до равновесия, характеризуемого соответствующей величиной константы равновесия реакции (эта константа должна быть достаточно велика);

– иметь высокую скорость

и *не должны* осложняться другими компонентами анализируемого раствора, т. е. при титровании не должны протекать побочные реакции.

Процесс титрования очень удобно представлять графически. Для этого используют кривые титрования. ***Кривая титрования*** – это график зависимости какого-либо параметра (pH, *E*, pMe) системы от ее состава, который определяется объемом добавленного титранта. В титриметрических методах анализа строятся теоретические кривые титрования с целью выбора индикатора перед проведением анализа.

Методы титриметрического анализа можно классифицировать также *по способу титрования*. Различают методы прямого и обратного титрования, метод титрования заместителя.

Сущность метода ***прямого титрования*** заключается в том, что определяемое вещество непосредственно реагирует с титрантом.

При ***обратном титровании*** **(*титровании по остатку*)** используют два стандартных раствора – основной и вспомогательный. Данный метод применяют тогда, когда нет подходящего индикатора или когда основная реакция протекает не очень быстро. Например, прямое титрование солей аммония щелочью в водном растворе не проводится из-за трудности установления конечной точки титрования. В этом случае к анализируемому

раствору соли аммония добавляют избыток титрованного раствора щелочи (основной стандартный раствор), затем остаток щелочи оттитровывается раствором кислоты (вспомогательный стандартный раствор).

При использовании метода ***титрования заместителя*** к определяемому веществу добавляют избыток специального реагента, вступающего в реакцию с этим веществом. Данный метод применяется тогда, когда по каким-либо причинам трудно определить точку эквивалентности, например при работе с неустойчивыми веществами. Так, при йодометрическом определении меди к анализируемому раствору добавляется избыток иодида калия; при этом происходит реакция

$2Cu^{2+} + 4I^{-} = 2CuI + I_2$

Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом

$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^{-} + S_4O_6^{2-}$

3.2. Техника выполнения анализа

Для точного измерения объемов в количественном анализе используются мерные колбы, пипетки и бюретки.

Мерные колбы. Представляют собой плоскодонные колбы с длинным узким горлом, на котором нанесена круговая метка. Мерные колбы имеют разную вместимость (в мл): 25.0; 50.0; 100.0; 200.0; 250.0; 500.0 и 1000.0. Их калибруют на вливание (на содержание) в них определенного объема жидкости. Объем, указанный на стенке колбы, соответствует объему жидкости (при температуре калибрования) при условии, что колба заполнена так, что нижняя часть мениска жидкости касается метки; при этом глаза наблюдателя и метка должны находиться на одном уровне. Служат для приготовления стандартных и разбавления исследуемых растворов до определенного объема.

Пипетки. Бывают двух типов – мерные и градуированные (измерительные). Мерные пипетки служат для точного отмеривания объема раствора (жидкости) и представляют собой узкие трубки с расширением в середине, в верхней части которых нанесена круговая метка. Они имеют разную вместимость (в мл): 2.00; 5.00; 10.00; 15.00; 20.00; 25.00; 50.00. Их калибруют на выливание (при определенной температуре).

Перед работой пипетка должна быть тщательно вымыта для удаления жира и других загрязнений (в чистой пипетке вода смачивает ее внутренние стенки ровным слоем). Перед заполнением исследуемым раствором пипетку дважды ополаскивают этим раствором для удаления капель воды,

после чего опускают ее в сосуд с исследуемым раствором и заполняют с помощью специального приспособления (например, груши) так, чтобы уровень жидкости в ней поднялся примерно на 1-2 см выше метки. Затем быстро закрывают верхнее отверстие пипетки указательным пальцем и, чуть-чуть приоткрывая его, дают жидкости очень медленно стекать до тех пор, пока нижний конец мениска не коснется метки (глаза наблюдателя при этом должны находиться на уровне метки).

Заполненную раствором пипетку переносят в заранее приготовленный сосуд и, держа ее вертикально, дают всей жидкости вытечь. Затем прикасаются кончиком пипетки к стенке сосуда и ждут 15 с, пока вытекут остатки жидкости. После этого вынимают пипетку, не обращая внимания на небольшое количество раствора, оставшееся в ее носике, – калибрование пипеток рассчитано именно на такой способ выливания. Выдувание оставшейся в пипетке капли раствора недопустимо.

Бюретки. Служат для титрования, позволяют отмерять нужные объемы жидкости, калиброваны на выливание. Их конструкции и объем зависят от назначения. Так, лабораторные бюретки представляют собой градуированные цилиндрические трубки с суженным концом, который снабжен специальным краном или соединен резиновой трубкой с оттянутой стеклянной трубочкой; вместимость таких бюреток составляет 10.00–100.00 мл. Цена деления бюретки равна 0.10 мл.

Перед работой бюретку тщательно моют с использованием моющих средств, ополаскивают сначала водой так, чтобы жидкость стекала по внутренним стенкам бюретки ровным слоем, а затем – раствором, который будет в нее налит. После этого бюретку закрепляют строго вертикально в штативе и заполняют раствором на 1-2 см выше нулевой отметки. Если в бюретке находятся пузырьки воздуха (особенно часто они возникают в ее суженной части), то их необходимо удалить, после чего установить исходный нулевой уровень раствора: край нижнего мениска жидкости должен касаться нулевой отметки; при этом глаза наблюдателя должны находиться на уровне метки.

Отсчет по бюретке (в мл) проводят с точностью до сотых миллилитра и записывают с двумя десятичными знаками.

Перед каждым титрованием уровень раствора нужно доводить до нулевой отметки, т. е. пользоваться всегда одной и той же частью бюретки. Если для ее заполнения раствором используется воронка, то после заполнения бюретки воронку необходимо удалять и лишь затем устанавливать

нулевой уровень раствора и приступать к титрованию. Большое значение имеет объем жидкости, идущей на титрование. Он должен составлять примерно от 1/3 до 2/3 вместимости бюретки.

Каждое титрование проводят не менее трех раз (до трех сходящихся результатов). Расхождения между результатами титрования, т. е. между величинами объемов титранта, пошедшего на титрование исследуемого раствора, должны быть не более 0.05 мл.

Растворы, используемые в титриметрическом анализе

В титриметрическом анализе в качестве титрантов применяют растворы с известной концентрацией, которая может быть выражена либо через титр, либо через титр по определяемому веществу, либо через молярную концентрацию эквивалента. Эти растворы называют ***стандартными*** или ***титрованными***. Различают первичные и вторичные стандартные растворы.

Приготовление первичных стандартных растворов. Их получают в мерных колбах растворением точной навески вещества, взятой на аналитических весах, в точно измеренном объеме растворителя.

Для приготовления таких растворов можно использовать только стандартные вещества, которые должны быть химически чистыми, устойчивыми как в твердом виде, так и в растворе; их состав должен строго отвечать стехиометрической формуле.

Зная массу растворенного вещества $m(A)$ и объем полученного раствора $V_{\text{р-ра}}$, нетрудно вычислить его титр $\text{Т}(A)$ (в г/мл)

$$\text{Т}(A) = \frac{m(A)}{V_{\text{р-ра}}} \qquad (31)$$

и молярную концентрацию эквивалента $C(f_A, A)$ (в моль/л)

$$C(f_A,\ A) = \frac{m(A)}{\text{М}(f_A, A)V_{\text{р-ра}}}. \qquad (32)$$

Приготовление вторичных стандартных растворов (растворов с установленным титром). Вторичные стандартные растворы получают растворением веществ, не удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к веществам, из которых можно приготовить первичные стандартные растворы. Например, состав твердой щелочи не соответствует стехиометрической формуле, так как щелочь всегда содержит неопределенное количество

воды и карбоната. Поэтому нецелесообразно брать точную навеску такого вещества.

Для приготовления вторичных стандартных растворов навеску вещества берут на технических весах и растворяют в определенном объеме растворителя (*растворы готовят не в мерных колбах*). Точную концентрацию вторичных стандартных растворов устанавливают титрованием с помощью соответствующего первичного стандартного раствора.

Процесс определения концентрации вторичного стандартного раствора титрованием по первичному стандартному раствору называется ***стандартизацией раствора***.

При стандартизации растворов используют:

– ***метод пипетирования.*** Навеску стандартного (или анализируемого) вещества растворяют в мерной колбе. Пипеткой отбирают отдельные порции (объемы) раствора и титруют их. Объем, отобранный пипеткой, называется *аликвотой* или *аликвотной частью*. Аликвота содержит определенную часть навески вещества. Как правило, при стандартизации параллельное титрование проводят не менее трех раз;

– *метод отдельных навесок.* Берут отдельные, близкие по величине навески (не менее трех) стандартного (или анализируемого) вещества, растворяют каждую их них в произвольном объеме воды и затем титруют полученные растворы.

Метод отдельных навесок, при котором объем измеряется только один раз (бюреткой), дает более воспроизводимые результаты по сравнению с методом пипетирования, при котором объем измеряется три раза (мерной колбой, пипеткой и бюреткой). Преимущество метода пипетирования заключается в том, что он требует меньших затрат времени вследствие уменьшения количества взвешиваний.

3.3. Вычисления в титриметрическом анализе

3.3.1. Метод отдельных навесок

Прямое и косвенное титрование

Все вычисления в титриметрическом анализе основаны на законе эквивалентности, который выполняется в точке эквивалентности при титровании. По формулам (28) – (30) можно рассчитать концентрацию $C(f_A, A)$

и массу $m(A)$ определяемого вещества. Так, например, масса определяемого вещества при прямом или косвенном титровании может быть вычислена через объем титранта $V(B)$, пошедший на титрование (измеренный по бюретке), и его известную концентрацию. Если концентрация титранта выражена:

- через молярную концентрацию эквивалента, то

$$m(A) = C(f_B, B)\,V(B)\,\mathrm{M}(A)\,f_A; \qquad (33)$$

- через титр, то

$$m(A) = \frac{\mathrm{T}(B)\,V(B)\,\mathrm{M}(A)\,f_A}{\mathrm{M}(B)\,f_B}; \qquad (34)$$

- через титр по определяемому веществу, то

$$m(A) = \mathrm{T}(B/A)\;V(B). \qquad (35)$$

Титр (**Т**, г/мл) показывает массу (в г) растворенного вещества, содержащуюся в 1 мл раствора. Соотношение между титром, молярной концентрацией эквивалента и молярной концентрацией запишется в виде

$$\mathrm{T}(A) = \frac{m(A)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{(f_A,\;)\,\mathrm{M}(f_A,\;)}{1\,000} = \frac{(\;)\,\mathrm{M}(\;)}{1\,000}. \qquad (36)$$

Титр по определяемому веществу (**Т(*B*/*A*)**, г/мл) показывает массу определяемого вещества *A*, эквивалентную количеству вещества, содержащегося в 1 мл стандартного раствора вещества *B:*

$$\mathrm{T}(B/A) = \frac{m(A)}{V(B)}; \qquad (37)$$

$$\frac{\mathrm{T}(B/A)}{\mathrm{T}(B)} = \frac{M(f_A, A)}{M(f_B, B)}. \qquad (38)$$

Соотношение между титром по определяемому веществу и молярной концентрацией имеет вид

$$\mathrm{T}(B/A) = \frac{C(f_B, B)\;\mathrm{M}(f_A, A)}{1\,000} = \frac{C(f_A, A)\,\mathrm{M}(f_B, B)}{1\,000}. \qquad (39)$$

Обратное титрование

При обратном титровании масса $m(A)$ (в г) определяемого вещества может быть рассчитана через объемы основного и вспомогательного титрантов $V(B)$ и $V(C)$ (в л), пошедшие на титрование (измеренные по бюретке), и их известные концентрации:

$$m(A) = [C(f_B, B)\,V(B) - C(f_C, C)\,V(C)]\,\mathrm{M}(A)\;f_A; \qquad (40)$$

$$m(A) = \left[\frac{\mathrm{T}(B)\,V(B)}{\mathrm{M}(B)\;f_B} - \frac{\mathrm{T}(C)\,V(C)}{\mathrm{M}(C)\;f_C} \right] M(A)\;f_A; \qquad (41)$$

$$m(A) = [\mathrm{T}(B/A)\,V(B) - \mathrm{T}(C/A)\,V(C)], \qquad (42)$$

где $C(f_C,\ C)$, $\mathrm{T}(C)$, $\mathrm{T}(C/A)$ – молярные концентрации эквивалентов, титр и титр по определяемому веществу A вспомогательного титранта C; $V(C)$ – объем вспомогательного титранта C; f_C – фактор эквивалентности титранта C.

3.3.2. Метод пипетирования

В методе пипетирования производится титрование аликвоты, поэтому для расчета массы $m(A)$ определяемого вещества, находящегося в мерной колбе, необходимо правые части формул (33) – (35) и (40) – (42) умножить на коэффициент $V_к / V_a$, где $V_к$, V_a – объем колбы и объем аликвоты (пипетки) соответственно.

После расчета массы определяемого вещества необходимо вычислить погрешность полученного результата (см. п. 1.5 "Обработка результатов анализа методами математической статистики").

Пример. На титрование раствора $FeSO_4$ израсходовано 21.60 мл раствора $KMnO_4$, $\mathrm{T}(KMnO_4)$ = 0.002852 г/мл. Определите массу $FeSO_4$ в растворе.

Решение. При титровании сульфата железа (II) раствором перманганата калия протекает реакция

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Для этой реакции $f(FeSO_4) = 1$, $f(KMnO_4) = 1/5$. Тогда согласно формуле (34)

$$m(FeSO_4) = \frac{\mathrm{T}(KMnO_4)\ V(KMnO_4)\ \mathrm{M}(FeSO_4)\ f_{FeSO_4}}{\mathrm{M}(KMnO_4)\ f_{KMnO_4}} =$$

$$= \frac{0.002852 \cdot 21.60 \cdot 151.91 \cdot 1}{158.03 \cdot 1/5} = 0.2961$$

Относительное стандартное отклонение (относительная погрешность) полученного результата в соответствии с табл. 2 будет равно:

$$\frac{s_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{s_T}{\mathrm{T}}\right)^2 + \left(\frac{s_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{s_{\mathrm{M}(FeSO_4)}}{\mathrm{M}(FeSO_4}\right)^2 + \left(\frac{s_{\mathrm{M}(KMnO_4)}}{\mathrm{M}(KMnO_4)}\right)^2}.$$

Учитывая, что при установлении титра s_T = ±0.000002 М, при измерении объема с использованием бюретки s_V = ±0,02 мл и s_M пренебрежимо мала, имеем

$$\frac{s_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{0.000002}{0.002852}\right)^2 + \left(\frac{0.02}{21.60}\right)^2} = 1.161 \cdot 10^{-3};$$

$$s_m = 1.161 \cdot 10^{-3} \cdot 0.2961 = 3.437 \cdot 10^{-4}.$$

Окончательно получаем

m ($FeSO_4$) = (0.2961 ± 0.0003) г.

РАЗДЕЛ 4. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

4.1. Краткие теоретические сведения

К кислотно-основному титрованию относятся все титриметрические определения, в основе которых лежит реакция $H^+ + A^- \leftrightarrow HA$. В частности, для водных растворов

$H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$ $\quad$ ($H_3O^+ + OH^- \leftrightarrow 2H_2O$)

Кислотно-основное титрование подразделяется на алкалиметрическое и ацидиметрическое. В первом случае титрантом служит основание, во втором – кислота. В качестве титрантов в алкалиметрии чаще всего используются растворы гидроксидов натрия и калия, а в ацидиметрии – растворы хлороводородной и серной кислот. Эти титранты являются вторичными стандартными растворами, их стандартизация проводится по первичным стандартам – растворам щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) и буры ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) соответственно.

Методы кислотно-основного титрования в водных (и неводных) растворах основаны на измерении pH. С помощью химических индикаторов измерения можно проводить с точностью до одной единицы pH. Для более точных измерений применяются электроды, реагирующие на изменение концентрации ионов водорода или их активности.

Процесс титрования можно представить графически в виде теоретической *кривой титрования*, с помощью которой выбирается подходящий индикатор для определения *конечной точки титрования*.

Для построения кривой титрования величину pH рассчитывают (без учета изменения объема при титровании):

– до титрования (в начальный момент);

– в процессе титрования до точки эквивалентности;

– в точке эквивалентности;

– после точки эквивалентности.

При титровании сильной кислоты сильным основанием pH до точки эквивалентности определяется только ионами водорода неоттитрованной кислоты:

$$pH = -\lg C_{HA} - \lg (1 - f),$$

после точки эквивалентности – избытком добавленного титранта (OH^-):

$$pH = pK_{H_2O} + \lg C_{MeOH} + \lg (f - 1),$$

где f – ***степень оттитрованности***:

$$f = \frac{n(B)}{n(A)} = \frac{C(f_B, B)V(B)}{C(f_A, A)V(A)}. \qquad (43)$$

Здесь $n(B)$, $n(A)$ – количество вещества эквивалентов добавленного титранта и исходного определяемого вещества соответственно, моль.

В точке эквивалентности pH определяется автопротолизом воды.

Результаты расчета для построения кривой титрования соляной кислоты C(HCl) = 0.1 М гидроксидом натрия C(NaOH) = 1.0 М приведены в табл. 4, кривая титрования в координатах pH – степень оттитрованности показана на рис. 1. Вместо степени оттитрованности по оси абсцисс можно отложить соответствующий объем добавленного титранта.

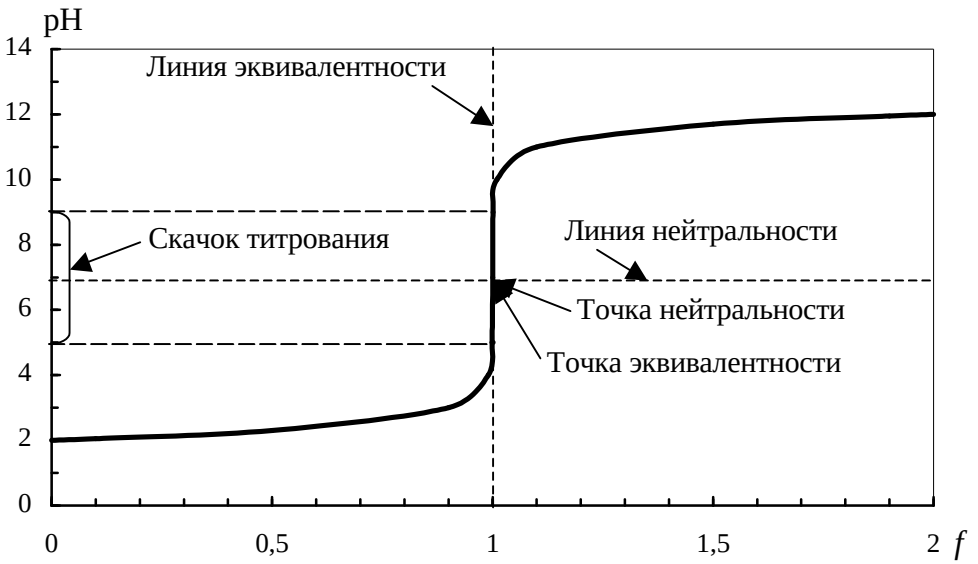


Рис. 1. Кривая титрования сильной кислоты (HCl, C_A = 0.1 М, V_A = 100.0 мл) сильным основанием (NaOH, C_B = 0.1 М)

На кривой титрования линия, параллельная оси абсцисс и пересекающая ось ординат при pH 7.0, называется ***линией нейтральности***. Линия,

параллельная оси ординат и пересекающая ось абсцисс при степени оттитрованности $f = 1$, называется ***линией эквивалентности***.

Таблица 4

Титрование сильной кислоты (HCl, C_A = 0.1 М, V_A = 100.0 мл) сильным основанием (NaOH, C_B = 0.1 М)

V(NaOH), мл (V_B)	$f = C_BV_B/C_AV_A$	$[H^+]$, М	$[OH^-]$, М	pH	Состав раствора
0	0	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$1.0 \cdot 10^{-13}$	1.0	HCl, H_2O
10.0	0.10	$9.0 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-13}$	1.1	HCl, H_2O
50.0	0.50	$5.0 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-13}$	1.3	HCl, H_2O
90.0	0.90	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-12}$	2.0	HCl, H_2O
99.0	0.99	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-11}$	3.0	HCl, H_2O
99.9	0.999	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	4.0	HCl, H_2O
100.0	1.00	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	7.0	H_2O
100.1	1.001	$1.0 \cdot 10^{-10}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	10.0	NaOH, H_2O
101.0	1.01	$1.0 \cdot 10^{-11}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	11.0	NaOH, H_2O
110.0	1.10	$1.0 \cdot 10^{-12}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	12.0	NaOH, H_2O
200.0	2.00	$2.0 \cdot 10^{-13}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$	13.0	NaOH, H_2O

Точка пересечения кривой титрования с линией эквивалентности называется ***точкой эквивалентности***, а точка пересечения кривой титрования с линией нейтральности – ***точкой нейтральности***.

Область резкого изменения pH называется ***скачком титрования*** (***скачком* pH *при титровании***).

Погрешность титриметрических методов обычно не превышает ±0.1 %, поэтому величиной скачка титрования считают изменение pH от состояния, при котором раствор недотитрован на 0.1 %, до состояния, при котором он перетитрован на 0.1 %. Раствор недотитрован на 0.1 % при степени оттитрованности $f = 0.999$ и перетитрован на 0.1 % при степени оттитрованности $f = 1.001$. В рассматриваемом случае скачок титрования составляет 6.0 единиц pH (от 4.0 до 10.0) (табл. 4).

Для обнаружения точки эквивалентности (точнее – конечной точки титрования) в кислотно-основном титровании применяются кислотно-основные индикаторы. К ним относятся соединения с кислотно-основными свойствами, протонированная и депротонированная формы которых имеют различную окраску. Изменение окраски индикатора наблюдается в интервале одна-две единицы pH (табл. 5). Величина pH, при которой заканчивается титрование с данным индикатором, называется ***показателем титрования*** pT (pT = pK_{Hlnd}). Обычно интервал pH перехода окраски индикатора равен: $pK_{Hlnd} \pm 1$.

Подходящий для анализа индикатор выбирают с помощью кривой титрования. У правильно выбранного индикатора интервал pH перехода окраски полностью (или частично) перекрывается скачком pH на кривой титрования. Другими словами, индикатор подходит для данного титрования в том случае, если его pT находится в пределах скачка pH при титровании.

Таблица 5

Характеристики наиболее часто используемых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	**pH перехода окраски**	**Окраска кислой и основной форм**	**pT**
Метиловый фиолетовый	0.0–1.6	желтая – синяя	1.0
Крезоловый красный (I ступень)	0.4–1.8	красная – желтая	1.0
Тимоловый синий (I ступень)	1.2–2.8	красная – желтая	2.0
Бромфеноловый синий	2.8–4.0	бесцветная – желтая	3.3
Конго красный	3.0–5.0	синяя – красная	4.0
Метиловый оранжевый	3.1–4.4	красная – желтая	3.6
Бромкрезоловый зеленый	3.8–5.4	желтая – синяя	4.5
Метиловый красный	4.4–6.1	красная – желтая	5.0
Ализарин (I ступень)	5.5–6.6	бесцветная – желтая	6.0
Ализарин (II ступень)	5.7–7.3	желтая – красная	6.5
Бромтимоловый синий	6.0–7.6	желтая – синяя	6.8
Феноловый красный	6.6–8.0	желтая – красная	7.3
Нейтральный красный	6.8–8.0	красный – янтарный	7.4
Крезоловый красный (II ступень)	7.0–8.8	красная – желтая	7.9
Тимоловый синий (II ступень)	8.0–9.6	желтая – синяя	8.7
Фенолфталеин	8.2–10.0	бесцветная – розовая	9.1
Тимолфталеин	9.3–10.6	бесцветная – синяя	10.0

Точка окончания титрования, которая определяется величиной pT (pT = pK_{Hlnd}) используемого индикатора, как правило, не совпадает с величиной pH в точке эквивалентности (p$H_э$). Это приводит к возникновению ***индикаторных ошибок*** титрования. Вследствие несовпадения p$H_э$ и pT в конечной точке титрования раствор обычно оказывается либо несколько перетитрованным (*положительная погрешность* титрования, знак "+"), либо недотитрованным (*отрицательная погрешность*, знак "–").

Индикаторные ошибки относятся к систематическим погрешностям. Для правильного выбора индикатора и оценки погрешности титрования необходимо построить кривую титрования.

В табл. 6. приведены формулы для вычисления систематических погрешностей (индикаторных ошибок) титрования.

Таблица 6

Систематические погрешности (индикаторные ошибки) кислотно-основного титрования

Погрешность	pT, $pH_э$	Избыток в растворе	Формула*	Номер формулы
Титрование сильных кислот				
Отрицательная	pT < $pH_э$	H^+	Без учета изменения объема: $\text{ПТ} = -\frac{[H^+]}{C_0}\ 100\% = -\frac{10^{-pT}}{C_0}\ 100\%;$ с учетом изменения объема: $\text{ПТ} = -\frac{10^{-pT}\ (V_0 + V)}{C_0\ V_0}\ 100\ \%$	(44 а)
Положительная	pT > $pH_э$	OH^-	$\text{ПТ} = +\frac{10^{pT-14}}{C_0}\ 100\ \%;$ $\text{ПТ} = +\frac{10^{pT-14}\ (V_0 + V)}{C_0\ V_0}\ 100\ \%$	(44 б)
Титрование сильных оснований				
Отрицательная	pT > $pH_э$	OH^-	$\text{ПТ} = -\frac{10^{pT-14}}{C_0}\ 100\ \%;$ $\text{ПТ} = -\frac{10^{pT-14}\ (V_0 + V)}{C_0\ V_0}\ 100\ \%$	(45 а)
Положительная	pT < $pH_э$	H^+	$\text{ПТ} = +\frac{10^{-pT}}{C_0}\ 100\ \%;$ $\text{ПТ} = +\frac{10^{-pT}\ (V_0 + V)}{C_0\ V_0}\ 100\ \%$	(45 б)
Титрование слабых кислот				
Отрицательная	pT < $pH_э$	*HA*	$\text{ПТ} = -\frac{10^{-pT}}{K_a}\ 100\ \%$	(46)
Титрование слабых оснований				
Отрицательная	pT > $pH_э$	MeOH	$\text{ПТ} = -\frac{10^{pT-14}}{K_a}\ 100\ \%,$ где K_a^e – константа кислотности сопряженной кислоты	(47)

*В формулах используются следующие обозначения: pT – показатель титрования индикатора; V_0 – объем раствора определяемого вещества; $V_т$ – объем раствора титранта в конечной точке титрования; C_0 – молярная концентрация эквивалента определяемого вещества.

При титровании сильных кислот и оснований сильными кислотами и основаниями ошибки (положительные или отрицательные) обусловлены избытком ионов H^+ или ионов OH^- в конечной точке титрования; при титровании слабых кислот и слабых оснований – присутствием в конечной точке титрования слабой кислоты (*HA*) или слабого основания (MeOH). В случае перетитрования (т. е. при избытке сильного основания или сильной кислоты) для расчета положительных погрешностей можно воспользоваться формулами (44 б) и (45 б).

Кислотно-основный индикатор считается подходящим для титрования, если его индикаторная ошибка не превышает 0.1–0.2 %.

4.2. Практические работы

Работа 5. Определение содержания серной кислоты в растворе

Определение массы серной кислоты в водном растворе основано на титровании этого раствора раствором щелочи (NaOH или KOH):

$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$

Благодаря большому скачку pH на кривой титрования сильной кислоты сильным основанием и тому, что точка эквивалентности соответствует pH 7.0, титрование можно проводить с индикаторами, значения pT которых находятся как в области pH < 7.0, так и в области pH > 7.0.

Препарат гидроксида натрия, хранящийся на воздухе, всегда содержит некоторое количество воды и карбоната натрия, поэтому определить его точную концентрацию по навеске нельзя.

Стандартизация титранта (NaOH или KOH) проводится предварительно титрованием по первичному стандарту – раствору щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора:

$2NaOH + H_2C_2O_4 = Na_2C_2O_4 + 2H_2O$

Цель работы – определение массы серной кислоты в водном растворе методом кислотно-основного титрования.

Реактивы: $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (крист., х. ч.), NaOH или KOH (2 М р-р), фенолфталеин (0.1 %-й р-р в 70 %-м этиловом спирте), метиловый оранжевый (0.1 %-й вод. р-р).

Выполнение работы

1. Строят кривую титрования сильной кислоты сильным основанием. Исходные данные для расчетов и построения кривой титрования (концент-

рации титранта – щелочи C_B и раствора определяемого вещества – кислоты C_A, объем аликвоты определяемого вещества V_A – кислоты) студенты получают у преподавателя.

Величину pH для построения кривой титрования без учета изменения объема раствора рассчитывают по следующим формулам:

– до начала титрования

$$\text{pH} = -\lg C_A; \quad (48)$$

– при титровании до точки эквивалентности (в растворе избыток кислоты)

$$\text{pH} = -\lg [C_A(1 - f)]; \quad (49)$$

– в точке эквивалентности при $f = 1.0$

$$\text{pH} = 1/2\ \text{p}K_W = 7.0; \quad (50)$$

– после точки эквивалентности (в растворе избыток щелочи)

$$\text{pH} = 14 + \lg[C_A(f - 1)], \quad (51)$$

где C_A – молярная концентрация эквивалента кислоты (определяемого вещества); $f = C_B V_B / C_A V_A$ – степень оттитрованности; C_B – молярная концентрация эквивалента щелочи (титранта); V_A, V_B – объемы растворов кислоты и щелочи соответственно; K_W – ионное произведение воды.

Результаты расчетов по формулам (48) – (51) заносят в таблицу, аналогичную табл. 7.

Таблица 7

Титрование сильной кислоты (название кислоты, *C* = ___, *V* = ___) сильным основанием (NaOH, *C* = ___)

f	pH	*V*(NaOH), мл	*f*	pH	*V*(NaOH), мл
0.0			1.001		
0.5			1.01		
0.9			1.1		
0.99			1.5		
0.999			1.9		
1.0			2.0		

По полученным данным строят кривую титрования: зависимость pH от объема добавленного титранта *V*(NaOH) или от степени оттитрованности *f*.

2. Определяют скачок pH на кривой титрования (с учетом недотитрованности и перетитрованности раствора кислоты на 0.1 %).

3. По скачку pH на кривой титрования и значениям pT кислотно-основных индикаторов выбирают подходящий индикатор (см. табл. 5) для титрования.

4. Вычисляют индикаторную ошибку для фенолфталеина и метилового оранжевого по соответствующим формулам, приведенным в табл. 6. Оценивают возможность применения фенолфталеина и метилового оранжевого для данного титрования.

Экспериментальная часть

1. *Приготовление растворов*

1.1. *Рабочий раствор гидроксида натрия* (*или гидроксида калия*)

Готовят раствор NaOH концентрацией 0.1 М, объемом 300 мл методом разбавления из более концентрированного 2.0 М раствора NaOH (карбонат-ион должен быть предварительно удален из концентрированного раствора щелочи).

Необходимый объем концентрированного раствора рассчитывают по формуле

$$V(\mathrm{NaOH})_{\text{конц}} = \frac{C(\mathrm{NaOH})\,V(\mathrm{NaOH})}{C(\mathrm{NaOH})_{\text{конц}}} = \frac{0.1 \cdot 300}{2} = 15 \text{ мл.} \qquad (52)$$

Раствор готовят в склянке объемом 300–500 мл. Рассчитанный объем концентрированного раствора NaOH отмеряют мерным цилиндром и разбавляют водой до 300 мл.

1.2. *Первичный стандартный раствор – раствор щавелевой кислоты*

Рассчитывают навеску стандартного вещества $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ для приготовления раствора концентрацией 0.1 М (1/2, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$), объемом 250.0 (или 200.0) мл по формуле

$$m(\mathrm{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O})_{\text{расчет}} = C(\mathrm{H_2C_2O_4})\,\mathrm{M}(1/2, \mathrm{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O})\,V_{\text{р-ра}}. \qquad (53)$$

Навеску кислоты, приблизительно равную навеске, рассчитанной по формуле (53), взвешивают предварительно на технических весах, затем на аналитических. После этого навеску щавелевой кислоты количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250.0 (или 200.0) мл через воронку. После растворения кристаллов щавелевой кислоты в небольшом количестве воды раствор в колбе доводят до метки и тщательно перемешивают.

Вычисляют молярную концентрацию эквивалентов щавелевой кислоты

$$C(1/2,\ \mathrm{H_2C_2O_4}) = \frac{m(\mathrm{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O})}{\mathrm{M}(1/2,\ \mathrm{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O})\ V}, \qquad (54)$$

где $V_к$ – объем колбы, л.

Определяют случайную инструментальную погрешность (относительную и абсолютную) при приготовлении стандартного раствора щавелевой

кислоты (см. п. 1.5 "Обработка результатов анализа методами математической статистики").

Пусть стандартный раствор кислоты приготовлен в мерной колбе вместимостью 200.0 мл, масса навески щавелевой кислоты, взвешенной на аналитических весах, равна 1.2607 г. Тогда вычисленная по формуле (54) концентрация – 0.1000 *М*.

Относительная погрешность (относительное стандартное отклонение) определения концентрации кислоты (в соответствии с табл. 2) составит

$$\frac{s_C}{C(1/2,\ \mathrm{H_2C_2O_4})} = \sqrt{\left(\frac{s_m}{m(\mathrm{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O})}\right)^2 + \left(\frac{s_\mathrm{M}}{\mathrm{M}}\right)^2 + \left(\frac{s_{V_к}}{V}\right)^2}. \quad (55)$$

Максимальные значения абсолютных погрешностей массы s_m, калибровки объема колбы $s_{V_к}$ даны в табл. 3.

Находим M(1/2, $H_2C_2O_4 \cdot H_2O$) и s_M, при этом погрешности М элементов принимаем равными единице в последнем знаке:

$$\mathrm{M} = 1/2[4\mathrm{M(H)} + 2\mathrm{M(C)} + 5\mathrm{M(O)}] =$$
$$= 1/2(4 \cdot 1.0079 + 2 \cdot 12.011 + 5 \cdot 15.9994) = 63.033.$$

В соответствии с правилами суммирования погрешностей (см. табл. 2)

$$s_\mathrm{M} = \sqrt{2s^2_{\mathrm{M(H)}} + s^2_{\mathrm{M(C)}} + 2.5s^2_{\mathrm{M(O)}}} = \sqrt{2 \cdot (10^{-4})^2 + (10^{-3})^2 + 2.5(10^{-4})^2} = 1.0 \cdot 10^{-3}.$$

Подставив полученные значения в формулу (55), определяем относительную погрешность

$$\frac{s_C}{C(1/2, \mathrm{H_2C_2O_4})} = \sqrt{\left(\frac{0.0002}{1.2607}\right)^2 + \left(\frac{1.0 \cdot 10^{-3}}{63.033}\right)^2 + \left(\frac{0.2}{200.0}\right)^2} = 1.0 \cdot 10^{-3}$$

или 0.10 %.

Абсолютная погрешность

$$s_C = \left(\frac{s_C}{C(1/2,\ \mathrm{H_2C_2O_4})}\right) C(1/2,\ \mathrm{H_2C_2O_4}) = 1.0 \cdot 10^{-3} \cdot 0.1000 = 0.0001\ \mathrm{M}.$$

Именно это значение используют при расчете концентрации стандартных растворов до четвертого знака после запятой.

2. *Стандартизация раствора щелочи по щавелевой кислоте методом пипетирования*

Точную концентрацию приготовленного раствора щелочи устанавливают титрованием в присутствии индикатора фенолфталеина (см. пп. 2.2 "Техника выполнения анализа"). Раствор NaOH (или KOH) помещают в бюретку и закрывают ее пробкой, снабженной трубкой с натронной

известью, для защиты от атмосферного углекислого газа. Аликвоту приготовленного раствора щавелевой кислоты пипеткой вместимостью 10.00 (или 20.00) мл переносят в колбу для титрования и приливают 2-3 капли фенолфталеина. Кислоту титруют раствором щелочи до появления бледно-малиновой окраски, которая устойчива примерно в течение 30 с.

Титрование проводят до получения трех сходящихся результатов, которые записывают в таблицу, аналогичную табл. 8.

Таблица 8

Титрование раствора щелочи раствором $H_2C_2O_4$, C(1/2, $H_2C_2O_4$) =____

№ п/п	$V(H_2C_2O_4)$, мл	V(NaOH), мл	C(NaOH), моль/л	$C(NaOH)_{ср}$, моль/л
1				
2				
3				
…				

Молярную концентрацию щелочи рассчитывают по формуле

$$C(\mathrm{NaOH}) = \frac{C(f, \mathrm{H_2C_2O_4})V(\mathrm{H_2C_2O_4})}{V(\mathrm{NaOH})}. \qquad (56)$$

3. ***Определение содержания серной кислоты в растворе***

Определение содержания серной кислоты проводят титрованием щелочью в присутствии индикатора метилового оранжевого.

Студенты получают у лаборанта контрольный раствор серной кислоты в мерной колбе, доводят его водой до метки и тщательно перемешивают, закрыв колбу пробкой. Раствор щелочи помещают в бюретку, которую закрывают пробкой, снабженной трубкой с натронной известью. Затем отбирают аликвоту контрольного раствора серной кислоты объемом 10.00 (или 20.00) мл в коническую колбу для титрования, приливают 1-2 капли метилового оранжевого и титруют раствором щелочи сначала быстро, а в конце титрования – по каплям до перехода розовой окраски в желтую.

При титровании с метиловым оранжевым удобно пользоваться свидетелем. Для приготовления свидетеля в коническую колбу для титрования вносят с помощью мерного цилиндра 40 мл дистиллированной воды, каплю метилового оранжевого и 1-2 капли 0.1 М раствора серной кислоты.

Титрование проводят до получения трех сходящихся результатов, которые заносят в таблицу, аналогичную табл. 9.

Таблица 9

Титрование раствора H_2SO_4 раствором щелочи, C(NaOH) =____

№ п/п	$V(H_2SO_4)$, мл	V(NaOH), мл	$C(1/2, H_2SO_4)$, моль/л	$m(H_2SO_4)$, г
1				
2				
3				
…				

Рассчитывают молярную концентрацию эквивалентов серной кислоты по формуле (29) и массу серной кислоты в растворе:

$$C(1/2,\ H_2SO_4) = \frac{C(\text{NaOH})\ V(\text{NaOH})}{V(H_2SO_4)}; \qquad (58)$$

$$m(H_2SO_4) = C(1/2,\ H_2SO_4)\ \text{M}(1/2,\ H_2SO_4)\ \frac{V_к}{1\,000}.$$

С учетом формулы (58) масса серной кислоты может быть рассчитана по формуле

$$m(H_2SO_4) = \frac{C(\text{NaOH})\ V(\text{NaOH})}{1000}\ \text{M}(1/2,\ H_2SO_4)\frac{V_к}{V_a}. \qquad (59)$$

Используя методы математической статистики, рассчитывают:

– среднее значение $\overline{m}\ (H_2SO_4)$ по формуле (2);

– дисперсию по формуле (5);

– стандартное отклонение по формуле (3);

– погрешность по формуле (7);

– доверительный интервал для P = 0.95 по формуле (6) (см. табл. 2 приложения).

Результаты анализа представляют в виде

$m\ (H_2SO_4) = \overline{m}\ (H_2SO_4) \pm \delta$.

Работа 6. Определение содержания щелочи и соды при их совместном присутствии

Карбонат-ион является двухосновным основанием с константами основности $K_{b,\,1} = 2.1\cdot10^{-4}$ и $K_{b,\,2} = 2.2\cdot10^{-8}$. Поскольку отношение $K_{b,\,1} : K_{b,\,2} = 10^4$, то на кривой титрования карбонат-ионов наблюдаются два отчетливых скачка титрования. В первой точке эквивалентности (pH 8.34) карбонат-ионы переходят в гидрокарбонат-ионы, во второй точке (pH 4.25) гидрокарбонат-ионы переходят в угольную кислоту.

Определение содержания NaOH и Na_2CO_3 при их совместном присутствии в растворе основано на титровании этой смеси раствором хлороводородной кислоты (HCl) с двумя индикаторами – фенолфталеином и метиловым оранжевым. Индикаторы применяются последовательно, что позволяет фиксировать сначала первую, а затем вторую точку эквивалентности.

При титровании смеси соляной кислотой (или H_2SO_4) до первой точки эквивалентности в присутствии фенолфталеина (pT 9.0) происходят реакции:

$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$

$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$

Обесцвечивание фенолфталеина указывает на то, что обе реакции полностью завершились.

В оттитрованный по фенолфталеину раствор добавляют метиловый оранжевый (pT 4.0) (при этом раствор окрашивается в желтый цвет) и продолжают титровать кислотой до второй точки эквивалентности – происходит реакция

$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2CO_3$

Изменение желтой окраски метилового оранжевого на оранжевую свидетельствует о том, что реакция полностью завершилась.

Разность объемов кислоты [V_2(HCl) – V_1(HCl)], затраченных на титрование смеси с метиловым оранжевым и фенолфталеином, соответствует половине количества Na_2CO_3, присутствующего в растворе. Удваивая эту разность, получают объем кислоты, эквивалентный количеству всего карбоната натрия. Вычитая разность [V_2(HCl) – V_1(HCl)] из объема кислоты V_1(HCl), израсходованного на титрование смеси щелочи и соды с фенолфталеином, получают объем кислоты, эквивалентный количеству NaOH.

Для определения точной концентрации раствора HCl используют тетраборат натрия ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) (буру). Стандартизация раствора HCl методом отдельных навесок основана на титровании точной навески буры раствором кислоты в присутствии метилового оранжевого

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + 2HCl = 2NaCl + 4H_3BO_3 + 5H_2O$

Цель работы – определение массы гидроксида натрия и карбоната натрия в растворе методом кислотно-основного титрования.

Реактивы: HCl (2 М р-р), $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (крист., х. ч.), фенолфталеин (0.1 %-й р-р в 70 %-м этиловом спирте), метиловый оранжевый (0.1 %-й вод. р-р).

Выполнение работы

1. Строят кривую титрования карбоната натрия хлороводородной кислотой. Исходные данные для расчетов и построения кривой титрования (молярные концентрации карбоната натрия $C(Na_2CO_3)$ и раствора титранта $C(HCl)$, объем аликвоты определяемого вещества $V(Na_2CO_3)$) студенты получают у преподавателя. Ступенчатые константы кислотности угольной кислоты $K_{a,1} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$ и $K_{a,2} = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$.

Величину pH для построения кривой титрования без учета изменения объема раствора рассчитывают по следующим формулам:

– до начала титрования

$$\text{pH} = 7 + 1/2(\lg C\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{p}K_{a,2}); \quad (61)$$

– при титровании до первой точки эквивалентности

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,2} - \lg\left(\frac{C(\text{NaHCO}_3)}{C(\text{Na}_2\text{CO}_3)}\right) = \text{p}K_{a,2} - \lg\left(\frac{f}{1-f}\right), \quad (62)$$

где f – степень оттитрованности карбонат-иона в гидрокарбонат-ион:

$$f = \frac{n(\text{HCl})}{n(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{C(\text{HCl})\,V(\text{HCl})}{C(1, \text{Na}_2\text{CO}_3)\,V(\text{Na}_2\text{CO}_3)}; \quad (63)$$

– в первой точке эквивалентности при $f = 1.0$

$$\text{pH} = 1/2(\text{p}K_{a,1} + \text{p}K_{a,2}); \quad (64)$$

– после первой точки эквивалентности до второй точки эквивалентности

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,1} - \lg\left(\frac{C(\text{H}_2\text{CO}_3)}{C(\text{NaHCO}_3)}\right) = \text{p}K_{a,1} - \lg\left(\frac{f-1}{2-f}\right), \quad (65)$$

где f – степень оттитрованности, которая может быть рассчитана по формуле (63);

– во второй точке эквивалентности (образуется угольная кислота) при $f = 2.0$

$$\text{pH} = 1/2(\text{p}K_{a,1} - \lg C(\text{Na}_2\text{CO}_3)); \quad (66)$$

– после второй точки эквивалентности

$$\text{pH} = \lg[C(\text{HCl})(f-2)]. \quad (67)$$

Результаты расчетов по формулам (61) – (67) заносят в таблицу, аналогичную табл. 10.

Таблица 10

Титрование раствора Na_2CO_3 (*C* = ___, *V* = ___) раствором HCl (*C* = ___)

f	pH	*V*(HCl), мл	*f*	pH	*V*(HCl), мл
0.0			1.01		
0.5			1.1		
0.9			1,5		
0.99			2.0		
0.999			2.001		
1.0			2.01		
1.001			2.1		

По полученным данным строят кривую титрования: зависимость pH от объема добавленного титранта *V*(HCl) или от степени оттитрованности *f*.

2. Определяют два скачка pH на кривой титрования (с учетом недотитрованности и перетитрованности раствора карбоната натрия вблизи первой и второй точек эквивалентности на 0.1 %).

3. По скачкам pH на кривой титрования и значениям pT кислотно-основных индикаторов выбирают индикаторы для титрования (см. табл. 5).

4. Вычисляют индикаторную ошибку для фенолфталеина и метилового оранжевого (см. табл. 6) и оценивают возможность их применения для данного титрования.

Экспериментальная часть

1. *Приготовление растворов*

1.1. *Рабочий раствор хлороводородной кислоты*

Готовят раствор HCl концентрацией 0.1 М, объемом 300 мл методом разбавления из более концентрированного 2.0 М раствора этой кислоты. Необходимый объем концентрированной кислоты рассчитывают по формуле

$$V(\mathrm{HCl})_{\text{конц}} = \frac{C(\mathrm{HCl})\,V(\mathrm{HCl})}{C(\mathrm{HCl})_{\text{конц}}}. \qquad (68)$$

Для приготовления раствора используют склянку вместимостью 300–500 мл.

1.2. *Первичные стандартные растворы – растворы тетрабората натрия* ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)

Массу навески буры на одно титрование (расход кислоты ~ 20 мл) рассчитывают по уравнению

$$m(\mathrm{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}) = C(\mathrm{HCl})\ \frac{V(\mathrm{HCl})}{1\,000}\ \mathrm{M}(1/2,\ \mathrm{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}). \qquad (69)$$

На аналитических весах взвешивают несколько (не менее трех) точных навесок буры, масса которых приблизительно равна рассчитанной массе (~ 0.38 г). Результаты взвешивания записывают в таблицу, аналогичную табл. 11.

Навески количественно переносят в конические колбы для титрования. В каждую колбу приливают приблизительно по 20 мл дистиллированной воды, перемешивают смесь до полного растворения кристаллов буры и добавляют 1-2 капли индикатора метилового оранжевого.

2. *Стандартизация раствора хлороводородной кислоты по тетраборату натрия методом отдельных навесок*

Точную концентрацию приготовленного раствора кислоты устанавливают по буре титрованием в присутствии индикатора метилового оранжевого (см. пп. 2.2 "Техника выполнения анализа"); раствор HCl помещают в бюретку.

Титруют растворы буры, приготовленные в колбах для титрования; при этом кислоту приливают сначала быстро (до ~ 15 мл), перемешивая круговыми движениями содержимое колбы, а затем медленно, по каплям, до перехода окраски из желтой в оранжевую.

Результаты титрования записывают в таблицу, аналогичную табл. 11.

Таблица 11

Титрование раствора HCl раствором $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

Номер колбы	***m*($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), г**	***V*(HCl), мл**	***C*(HCl), моль/л**	***C*$(HCl)_{ср}$, моль/л**
1				
2				
3				
…				

Рассчитывают молярную концентрацию раствора хлороводородной кислоты после титрования каждой навески буры

$$C(\mathrm{HCl}) = \frac{m\ (\mathrm{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O})\,1\,000}{\mathrm{M}(1/2,\ \mathrm{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O})\,V(\mathrm{HCl})}. \qquad (70)$$

Полученные данные записывают в табл. 11.

Результат определения концентрации необходимо представить в виде доверительного интервала с доверительной вероятностью 0.95 (см. пп. 1.5). Для этого по формуле (1) следует проверить наличие промахов по Q-критерию, рассчитать среднее арифметическое $C(\mathrm{HCl})_{ср}$ по формуле (2), дисперсию s^2 – по формуле (5), стандартное отклонение s – по формуле (3),

погрешность δ – по формуле (7) и доверительный интервал – по формуле (6), результаты расчетов занести в таблицу:

$C(HCl)_{ср}$, моль/л	s^2	s	δ

Результаты анализа запишутся в виде

$C(HCl) = [C(HCl)_{ср} \pm \delta]$ (моль/л).

3. *Определение содержания щелочи и соды при их совместном присутствии*

Получают у лаборанта анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 250.0 (или 200.0) мл, разбавляют его до метки дистиллированной водой, не содержащей углекислоты, и тщательно перемешивают, закрыв колбу пробкой.

Бюретку заполняют титрованным раствором хлороводородной кислоты. В колбу для титрования помещают аликвоту анализируемого раствора объемом 10.00 (или 20.00) мл и 2–4 капли индикатора фенолфталеина. Титрование проводят быстро, чтобы избежать заметного поглощения углекислого газа из воздуха. Раствор титруют кислотой до его обесцвечивания от одной капли добавленного титранта. Записывают в таблицу, аналогичную табл. 12, данные отсчета по бюретке объема $V_1(HCl)$, прибавляют в колбу 1-2 капли метилового оранжевого и продолжают титрование до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую. После этого производят отсчет по бюретке объема $V_2(HCl)$. Титрование проводят до получения трех-четырех сходящихся результатов.

Массу каждого компонента анализируемой смеси рассчитывают по формулам:

$$m(NaOH) = \frac{C(HCl)\{V_1(HCl) - [V_2(HCl) - V_1(HCl)]\}}{1000} M(NaOH)\frac{V}{V_a}; \qquad (71)$$

$$m(Na_2CO_3) = \frac{C(HCl)\,2[V_2(HCl) - V_1(HCl)]}{1000}\, M(1/2, Na_2CO_3)\frac{V}{V_a}. \qquad (72)$$

Таблица 12

Титрование смеси соды Na_2CO_3 и щелочи NaOH раствором HCl ($C(HCl)$ = ____, $V_к$ = ____, V_a = ____)

№ п/п	$V_к$, мл	V_a, мл	$V_1(HCl)$, мл	$V_2(HCl)$, мл	m (NaOH), г	m (Na_2CO_3), г
1						
2						
3						

Обрабатывают полученные результаты методом математической статистики (см. работу 5).

Работа 7. Определение соляной и уксусной кислот при их совместном присутствии

Предлагаемый для анализа раствор является моделью желудочного сока, который представляет собой смесь сильной соляной кислоты и слабых органических кислот. Соляную и уксусную кислоты (K_a = 1,75·10^{-5}) можно оттитровать отдельно из одного раствора при титровании его щелочью:

$H^+ + OH^- = H_2O$

$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$

При титровании смеси сильной и слабой кислот на кривой титрования будут наблюдаться два скачка титрования. Сначала оттитровывается сильная соляная кислота (в точке эквивалентности pH 7.0), затем слабая уксусная (в точке эквивалентности pH 8.9). Для определения первой и второй точек эквивалентности можно использовать два индикатора. Поскольку скачок pH на кривой титрования сильной кислоты сильным основанием в присутствии слабой кислоты небольшой, для фиксирования первой точки эквивалентности необходимо взять индикатор, который изменяет окраску в кислой среде (например, тимоловый синий, метиловый желтый, метиловый оранжевый). Для фиксирования второй точки эквивалентности применяют индикатор, который меняет окраску вблизи pH 8.9 (например, фенолфталеин).

Удобен для использования индикатор тимоловый синий, имеющий две области перехода. При pH < 1.2 его раствор имеет красную окраску, при повышении pH до 2.8 она переходит в желтую; при pH > 8 желтая окраска раствора переходит в голубую.

Раствор NaOH стандартизуется предварительно по щавелевой кислоте

$2NaOH + H_2C_2O_4 = Na_2C_2O_4 + 2H_2O$

Цель работы – определение массы соляной и уксусной кислот при их совместном присутствии в растворе методом кислотно-основного титрования.

Реактивы: $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (крист., х. ч.), NaOH (или KOH) (2 М р-р), фенолфталеин (0.1 %-й р-р в 70 %-м этиловом спирте), метиловый оранжевый (0.1 %-й вод. р-р).

Выполнение работы

1. Строят кривую титрования уксусной кислоты гидроксидом натрия. Исходные данные, для расчетов и построения кривой титрования (молярные концентрации кислоты $C(CH_3COOH)$ и раствора титранта – гидроксида натрия $C(NaOH)$ объем аликвоты определяемого вещества $V(CH_3COOH)$) студенты получают у преподавателя. Константа кислотности уксусной кислоты $K_a = 1.75 \cdot 10^{-5}$.

Величину pH для построения кривой титрования без учета изменения объема раствора рассчитывают по формулам:

– до начала титрования (только кислота)

$$pH = 1/2(pK_a - \lg C(CH_3COOH)); \quad (74)$$

– при титровании до точки эквивалентности (в растворе избыток кислоты + сопряженное основание – буферный раствор)

$$pH = pK_a - \lg\left(\frac{1 - f}{f}\right); \quad (75)$$

– в точке эквивалентности при $f = 1.0$ (сопряженное основание)

$$pH = 7 + 1/2\,(pK_a + \lg C(CH_3COOH); \quad (76)$$

– после точки эквивалентности (в растворе избыток щелочи)

$$pH = 14 + \lg[C(NaOH)(f - 1)]. \quad (77)$$

Результаты расчетов записывают в таблицу, аналогичную табл. 13.

Таблица 13

Титрование раствора CH_3COOH (C =___, V = ___) раствором NaOH (C = ___)

f	pH	*V*(NaOH), мл	Состав раствора	*f*	pH	*V*(NaOH), мл	Состав раствора
0.0			CH_3COOH	1.001			NaOH
0.5			CH_3COO H, CH_3COO^-	1.01			То же
0.9			То же	1.1			–"–
0.99			–"–	1.5			–"–
0.999			–"–	1.9			–"–
1.0			CH_3COO^-	2.0			–"–

По полученным данным строят кривую титрования: зависимость pH от объема добавленного титранта $V(NaOH)$ или от степени оттитрованности *f*.

2. Определяют скачок pH на кривой титрования (с учетом недотитрованности и перетитрованности раствора кислоты на 0.1 %).

3. По скачку pH на кривой титрования и значениям pT кислотно-основных индикаторов выбирают индикатор (см. табл. 5) для титрования.

4. Вычисляют индикаторную ошибку для фенолфталеина по одной из формул, приведенных в табл. 6, и оценивают возможность применения фенолфталеина для данного титрования.

Экспериментальная часть

1. ***Приготовление растворов***

0.1 М раствор гидроксида натрия и стандартный 0.1 М (1/2, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) раствор щавелевой кислоты готовят так, как описано в работе 5.

2. ***Стандартизация раствора щелочи по щавелевой кислоте методом пипетирования***

Определяют точную концентрацию гидроксида натрия и рассчитывают погрешности анализа по методике, описанной в работе 5.

3. ***Определение массы соляной и уксусной кислот***

Получают у лаборанта анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 250.0 (или 200.0) мл, разбавляют его до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Бюретку заполняют титрованным раствором гидроксида натрия, в колбу для титрования помещают аликвоту анализируемого раствора объемом 10.00 (или 20.00) мл и 1-2 капли индикатора метилового оранжевого. Раствор титруют кислотой до перехода розовой окраски в желтую от одной капли добавленного титранта. Записывают данные отсчета по бюретке объема V_1(NaOH), пошедшего на титрование смеси кислот с метиловым оранжевым (табл. 14) (с этим индикатором оттитровывается только сильная кислота HCl).

Во вторую колбу для титрования помещают такую же аликвоту (10.00 или 20.00 мл) анализируемого раствора, прибавляют 2-3 капли индикатора фенолфталеина и титруют до появления слабой розовой окраски, которая не исчезает в течение ~ 30 с. Записывают данные отсчета по бюретке объема V_2(NaOH), пошедшего на титрование обеих кислот с фенолфталеином.

Титрование с двумя индикаторами проводят до получения трех сходящихся результатов.

Таблица 14

Титрование смеси соляной и уксусной кислот раствором NaOH (*C*(NaOH) = ____)

№ п/п	$V_к$, мл	V_a, мл	V_1(NaOH), мл	V_2(NaOH), мл	*m*(HCl), г	*m*(CH_3COOH), г
1						
2						
3						

Массу каждого компонента анализируемой смеси рассчитывают по формулам:

$$m(\text{HCl}) = \frac{C(\text{NaOH})\ V_1(\text{NaOH})}{1000}\ \text{M(HCl)}\ \frac{V}{V_a}; \qquad (78)$$

$$m(CH_3COOH) = \frac{C(\text{NaOH})[V_2(\text{NaOH})\ -\ V_1(\text{NaOH})]}{1000}\ \text{M}(CH_3COOH)\frac{V}{V_a}. \qquad (79)$$

Вычисляют погрешность результатов анализа так, как показано в работе 5.

Работа 8. Определение аммиака в солях аммония методом обратного титрования

Определение аммиака в соли аммония основано на том, что к раствору этой соли добавляют точно отмеренный, но заведомо избыточный объем титрованного раствора NaOH и нагревают смесь до полного удаления аммиака:

$NH_4Cl + NaOH = NH_3\uparrow + NaCl + H_2O$

Непрореагировавшую щелочь титруют стандартным раствором щавелевой кислоты в присутствии фенолфталеина.

Цель работы – определение массы аммиака в солях аммония методом обратного титрования.

Реактивы: $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (крист., х. ч.), NaOH (2 М р-р), фенолфталеин (0.1 %-й р-р в 70 %-м этиловом спирте), $AgNO_3$ (0.025 М р-р), $MnSO_4$ (0.18 М р-р), ацетат бензидина (насыщ. р-р в 30 %-м р-ре CH_3COOH).

Экспериментальная часть

1. ***Приготовление растворов***

0.1 М раствор гидроксида натрия и 0.1000 М (1/2, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) раствор щавелевой кислоты готовят так, как описано в работе 5.

2. ***Стандартизация раствора щелочи по щавелевой кислоте методом пипетирования***

Проводят по методике, описанной в работе 5, но в бюретку помещают щавелевую кислоту, а в колбу для титрования – щелочь, которую титруют до исчезновения малиновой окраски фенолфталеина.

3. ***Определение массы аммиака***

Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100.0 (200.0) мл разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Аликвоту анализируемого раствора объемом 20.00 мл переносят в коническую колбу для титрования и добавляют пипеткой 50.00 мл стандартного раствора NaOH. Затем колбу нагревают на плитке с асбестовой сеткой, не доводя раствор до кипения, до тех пор, пока объем жидкости в колбе не сократится до 1/5 первоначального объема.

Далее проверяют полноту разложения аммонийной соли при нагревании

$NH_4^+ + OH^- = NH_3\uparrow + H_2O$

Для этого помещают над отверстием колбы фильтровальную бумагу, смоченную растворами $AgNO_3$ и $MnSO_4$. Почернение бумаги указывает на присутствие аммиака. При смачивании бумаги раствором ацетата бензидина пятно синеет. Нагревание продолжают до отрицательной пробы на присутствие аммиака в парах.

После полного разложения аммонийной соли раствор, содержащийся в колбе, охлаждают водой под краном. Затем оттитровывают оставшуюся щелочь щавелевой кислотой в присутствии фенолфталеина до обесцвечивания раствора. Результаты записывают в таблицу, аналогичную табл. 15.

Таблица 15

Титрование раствора NaOH раствором $H_2C_2O_4$ ($C(H_2C_2O_4)$ =____)

№ п/п	$V_к$ (NH_4Cl), мл	V_a (NH_4Cl), мл	V (NaOH), мл	V ($H_2C_2O_4$), мл	m(NH_3), г
1		20.00	50.00		
2		20.00	50.00		
3		20.00	50.00		

Массу аммиака рассчитывают по формуле

$$m(NH_3) = \frac{C(NaOH)\,V(NaOH) \;-\; C(1/2,\ H_2C_2O_4)\,V(H_2C_2O_4)}{1000} M(NH_3)\frac{V}{V_a}. \quad (80)$$

Полученные результаты обрабатывают методами математической статистики (см. работу 5).

Контрольные вопросы

1. Какие основные требования предъявляются к химическим реакциям в титриметрическом анализе?

2. Приведите классификации методов титриметрического анализа по типу химической реакции и по способу титрования.

3. Перечислите способы выражения концентрации растворов. Что называется химическим эквивалентом? молярной массой эквивалента?

4. Дайте определения первичного и вторичного стандартов. Какие требования предъявляются к первичным стандартам?

5. Как проводится стандартизация растворов в алкалиметрии? в ацидиметрии? Приведите примеры.

6. Какие из перечисленных рабочих (стандартных) растворов являются растворами с установленным титром, а какие – приготовленными: HCl; NaOH; Na_2CO_3; $Na_2B_4O_7$; $H_2C_2O_4$?

7. Какова сущность методов пипетирования и отдельных навесок? Приведите расчетные формулы для обработки результатов, полученных этими методами.

8. Как стандартизировать раствор NaOH по щавелевой кислоте методом пипетирования? методом отдельных навесок? Приведите расчетные формулы.

9. Какие стандартные вещества используются для стандартизации растворов NaOH и HCl? Приведите уравнения реакций.

10. Что называется титром по определяемому веществу?

11. Что называется кривой титрования? В каких координатах строят кривую титрования при использовании метода кислотно-основного титрования? Приведите примеры.

12. Что называется точкой эквивалентности? конечной точкой титрования?

13. Что называется скачком титрования? Как он рассчитывается?

14. Чем обусловлены индикаторные ошибки титрования? Как изменится (увеличится или уменьшится) погрешность титрования 0.1 М раствора NaOH 0.1 М раствором HCl, если индикатор метиловый оранжевый заменить тимолфталеином? бромфеноловым синим?

15. Какие факторы влияют на вид кривой титрования (величина скачка, положение точки эквивалентности) при использовании метода кислотно-основного титрования?

16. Какой вид имеет кривая титрования: а) раствора NaOH раствором HCl; б) раствора NH_3 раствором HCl; в) раствора CH_3COOH раствором NaOH?

17. Как изменится вид кривой титрования при изменении концентраций растворов? констант кислотности и основности? температуры?

18. Каковы предельные значения констант кислотности (основности), при которых наблюдается скачок титрования?

19. Какой вид имеет кривая титрования: а) смеси CH_3COOH и HCl раствором NaOH; б) смеси NaOH и NH_3 раствором HCl; в) трехосновной кислоты ($pK_1 = 2$, $pK_2 = 6$, $pK_3 = 11$) раствором KOH; г) раствора Na_2CO_3 раствором HCl?

20. При каком условии возможно раздельное титрование смеси кислот (или многоосновных кислот) по ступеням? Можно ли оттитровать ступенчато щавелевую и серную кислоты?

21. Можно ли выполнить отдельное определение азотной и хлороводородной кислот в смеси при титровании: а) в воде; б) ледяной уксусной кислоте?

РАЗДЕЛ 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

5.1. Краткие теоретические сведения

Метод окислительно-восстановительного титрования основан на протекании окислительно-восстановительных реакций между титрантом и титруемым веществом. Процесс титрования можно описать с помощью *кривой титрования* – зависимости равновесного потенциала системы от количества добавленного титранта (от степени оттитрованности).

Окислительно-восстановительный процесс, протекающий в растворе

$Ox_1 + Red_2 = Red_1 + Ox_2$,

можно представить в виде полуреакций

$Ox_1 + n_1\bar{e} \leftrightarrow Red_1$;

$Ox_2 + n_2\bar{e} \leftrightarrow Red_2$.

Равновесный электродный потенциал для каждой обратимой полуреакции можно вычислить из уравнения Нернста

$$E = E_1^0 + \frac{0.059}{n_1} \lg\frac{[Ox_1]}{[Red_1]}; \quad (81)$$

$$E = E_2^0 + \frac{0.059}{n_2} \lg\frac{[Ox_2]}{[Red_2]}, \quad (82)$$

где E – равновесный электродный потенциал; E_1^0, E_2^0 – стандартные электродные потенциалы; n_1, n_2 – число переданных электронов; Ox_1и Red_1, Ox_2 и Red_2 – соответственно окисленная и восстановленная формы первого и второго участника реакции.

После добавления каждой порции титранта в системе устанавливается равновесие и система приобретает потенциал E, зависящий от соотношения концентраций исходных веществ и продуктов реакции. При равновесии потенциалы полуреакций равны ($E = E_1^0 = E_2^0$), поэтому равновесный потенциал системы можно рассчитать по уравнению (81) или (82). При построении кривой титрования до точки эквивалентности удобно использовать уравнение полуреакции с участием титруемого вещества, после точки эквивалентности – уравнение полуреакции с участием титранта. Действительно, до точки эквивалентности легко найти концентрации окисленной и восстановленной форм титруемого вещества, поскольку количество образовавшейся при титровании сопряженной формы равно количеству добавленного титранта. После точки эквивалентности, наоборот, легко опредилить концентрации окисленной и восстановленной форм титранта. В результате титрования образуется столько сопряженной формы титранта, сколько титруемого вещества содержалось в исходном растворе.

При построении кривых окислительно-восстановительного титрования равновесный потенциал системы до начала титрования не рассчитывается, так как в анализируемом растворе известна концентрация только одной из сопряженных форм титруемого вещества. При расчете потенциала системы (т. е. соотношения между окисленной и восстановленной формами) учитывают степень оттитрованности f. Ее вычисляют по формуле (43), используя молярные концентрации эквивалентов. В окислительно-восстановительных реакциях фактор эквивалентности окислителя и восстановителя определяется числом n принятых или отданных электронов ($f_A = 1/n$).

Величина скачка *E* на кривой окислительно-восстановительного титрования зависит от природы титруемого вещества и титранта. Чем больше разность стандартных потенциалов этих веществ, тем больше скачок титрования. Величина pH влияет на величину скачка титрования, если в полуреакциях окисления-восстановления участвуют ионы водорода. Концентрации ионов водорода входят в уравнение Нернста для расчета равновесного потенциала системы. В этом случае вместо стандартного потенциала используют формальный

$$E^{0'} = E^0 \pm 0.059\frac{m}{n}\text{pH}, \qquad (83)$$

где *m* – стехиометрический коэффициент при H^+.

Знак "+" или "–" в уравнении определяется тем, какая форма протонизируется: окислительная или восстановительная.

Окислительно-восстановительное титрование осуществляется с индикатором или без него. Если одна из форм веществ, участвующих в реакции, интенсивно окрашена (например, фиолетовый ион MnO_4^- в перманганатометрии), то возможно визуальное определение точки эквивалентности без применения специальных индикаторов.

Индикаторы, используемые в титриметрических окислительно-восстановительных методах, бывают двух типов. Индикаторы *первого типа* образуют окрашенные соединения с определяемым веществом или титрантом. Например, при йодометрических определениях в качестве индикатора используют крахмал, который образует с иодом комплексные соединения ярко-синего цвета. Индикаторами *второго типа* являются так называемые *окислительно-восстановительные* или *редокс-индикаторы* (табл. 16).

Окислительно-восстановительными индикаторами называются вещества, которые способны существовать в окисленной и восстановленной формах, окрашенных в разные цвета. Эти вещества изменяют свою окраску при изменении равновесного потенциала.

Таблица 16

Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	**Переход окраски**	***E*, В (при pH 7.0)**
Ферроин	красная – голубая	1.06
Дифениламин	бесцветная – синяя	0.76
Метиленовый голубой	голубая – бесцветная	0.01
Индигосульфоновая кислота	синяя – желтая	– 0.11

В зависимости от используемого титранта методы окислительно-восстановительного титрования подразделяются на йодометрию, перманганатометрию, броматометрию и дихроматометрию, в которых титрантами являются соответственно I_2, $KMnO_4$, $KBrO_3$ и $K_2Cr_2O_7$.

5.2. Практические работы

Работа 9. Определение содержания железа в растворе соли Мора методом перманганатометрического титрования

В сильнокислой среде перманганат-ион (MnO_4^-) обладает высоким окислительно-восстановительным потенциалом, восстанавливаясь до катиона марганца (II): $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+})$ = 1.51 В. В основе перманганатометрического титрования лежит процесс с участием сопряженной пары MnO_4^-/Mn^{2+} в кислой среде (pH < 4):

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Конечную точку эквивалентности определяют без индикатора по появлению собственной фиолетовой окраски перманганат-иона.

Раствор $KMnO_4$, который является сильным окислителем, при хранении неустойчив, в нем накапливаются различные продукты восстановления. Поэтому приготовить титрованный раствор перманганата калия по точной навеске нельзя. Через 7–10 дней после приготовления раствор тщательно отделяют от осадка MnO_2, который всегда присутствует в виде примеси в результате протекания окислительно-восстановительных процессов в растворе. Затем устанавливают точную концентрацию раствора $KMnO_4$ титрованием по первичному стандарту.

Хранить раствор перманганата калия необходимо в защищенном от света месте или в склянке из темного стекла, так как свет ускоряет его разложение:

$$MnO_4^- + 2H_2O = 4MnO_2\downarrow + 4OH^- + 3O_2\uparrow$$

Стандартизация раствора $KMnO_4$ основана на титровании аликвоты стандартного раствора щавелевой кислоты раствором перманганата калия в кислой среде:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

Реакция является автокаталитической; для ее протекания в растворе необходимо присутствие в нем хотя бы следов Mn^{2+}. В начале титрования,

когда концентрация Mn^{2+} мала, реакция протекает очень медленно. Для увеличения ее скорости растворы титруют горячими. Когда концентрация Mn^{2+} достигает определенной величины, скорость реакции увеличивается.

С помощью раствора перманганата калия, который используется в качестве титранта, можно определять железо, пероксид водорода, оксалаты. Титрование железа (II) основано на реакции

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Цель работы – определение массы железа (II) в растворе соли Мора методом перманганатометрического титрования.

Реактивы: $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (крист., х. ч.), $KMnO_4$ (0.2 М (1/5, $KMnO_4$) р-р), H_2SO_4 (1 М р-р).

Выполнение работы

1. Строят кривую титрования $FeSO_4$ раствором перманганата калия. Исходные данные для титрования (молярные концентрации эквивалентов растворов $FeSO_4$ и $KMnO_4$, объем $V(FeSO_4)$ аликвоты раствора соли Мора) студенты получают у преподавателя. Концентрацию серной кислоты следует принять равной 1 М; в этом случае в соответствии с формулой (83) формальный потенциал будет равен стандартному и для расчетов кривой титрования в кислой среде можно использовать стандартный окислительно-восстановительный потенциал.

При титровании в растворе протекают две полуреакции

$$Fe^{2+} - \bar{e} \leftrightarrow Fe^{3+}$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Кривая окислительно-восстановительного титрования в данном случае не зависит от разбавления раствора при добавлении титранта, поскольку в уравнение Нернста входит отношение концентраций окисленной и восстановленной форм, которое не изменяется при разбавлении.

Расчет потенциала системы E для построения кривой титрования выполняется с использованием следующих формул:

– до точки эквивалентности (потенциалопределяющая система Fe^{3+}/Fe^{2+})

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.059 \lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.059 \lg\frac{f}{1-f}; \quad (84)$$

– в точке эквивалентности $f = 1.0$

$$E = \frac{5E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + 1E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}}{5+1}; \quad (85)$$

– после точки эквивалентности (потенциалопределяющая система MnO_4^-/Mn^{2+})

$$E = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0.059}{5}\lg\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0.059}{5}\lg(f-1), \qquad (86)$$

где f = $C(1/5, KMnO_4)\,V(KMnO_4) / C(FeSO_4)\,V(FeSO_4)$ – степень оттитрованности; E^0 – стандартный электродный потенциал.

Результаты расчетов по формулам (84) – (86) заносят в таблицу, аналогичную табл. 17.

Таблица 17

Значения *E* при титровании раствора $FeSO_4$ (*C*($FeSO_4$) = ____, *V*($FeSO_4$) = ___) раствором $KMnO_4$ (*C*(1/5, $KMnO_4$) = ___) в 1 М растворе H_2SO_4

f	*E*, В	*V*($KMnO_4$), мл	*f*	*E*, В	*V*($KMnO_4$), мл
0.0			1.0		
0.1			1.001		
0.5			1.01		
0.9			1.1		
0.99			1.5		
0.999			2.0		

По полученным данным строят кривую титрования: зависимость *E* от объема добавленного титранта *V*($KMnO_4$) или от степени оттитрованности *f*.

Определяют скачок pH на кривой титрования (с учетом недотитрованности и перетитрованности раствора $FeSO_4$ на 0.1 %).

Экспериментальная часть

1. *Приготовление растворов*

1.1. *Рабочий раствор перманганата калия*

Готовят раствор $KMnO_4$ концентрацией 0.02 М (1/5, $KMnO_4$), объемом 250.0 (или 200.0) мл методом разбавления из более концентрированного 0.2 М (1/5, $KMnO_4$) раствора $KMnO_4$, выдержанного в течение 10 дней и более.

Объем концентрированного раствора рассчитывают по формуле

$$V(KMnO_4) = \frac{C(1/5, KMnO_4)\,V(KMnO_4)}{C(1/5, KMnO_4)}. \qquad (87)$$

Раствор готовят в склянке вместимостью 300–500 мл. Рассчитанный объем концентрированного раствора $KMnO_4$ отмеряют мерным цилиндром и разбавляют водой до 250.0 (или 200.0) мл.

1.2. *Первичный стандартный раствор – раствор щавелевой кислоты*

Рассчитывают навеску стандартного вещества $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ для приготовления раствора концентрацией 0.02 М (1/2, $H_2C_2O_4$), объемом 250.0 (или 200.0) л по формуле

$$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = (1/2, H\ C\ O)\, M(1/2, H\ C\ O \cdot 2H\ O) \frac{V_{р\text{-}ра}}{1000}. \quad (88)$$

На аналитических весах взвешивают навеску $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, приблизительно равную навеске, рассчитанной по формуле (88). Взвешенную навеску через воронку количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250.0 (или 200.0) мл. После растворения кристаллов щавелевой кислоты в небольшом количестве воды раствор в колбе доводят до метки и перемешивают. Затем вычисляют молярную концентрацию эквивалентов щавелевой кислоты

$$C(1/2, H_2C_2O_4) = \frac{m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)_{взвеш}}{M(1/2, H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)\, V_к}, \quad (89)$$

где $V_к$ – объем колбы, л.

2. *Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте методом пипетирования*

В колбу для титрования наливают цилиндром 15 мл 1 М раствора H_2SO_4 и нагревают на плитке с асбестовой сеткой до 80–90 °С. В горячий раствор пипеткой вносят аликвоту стандартного раствора $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ объемом 10.00 мл и титруют горячий раствор раствором перманганата калия, который предварительно наливают в бюретку. В начале титрования капли $KMnO_4$ обесцвечиваются медленно, поэтому следующую каплю раствора перманганата калия следует прибавлять после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли; затем скорость титрования увеличивают. Титрование заканчивают при появлении бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Титрование проводят до получения трех сходящихся результатов, которые записывают в таблицу, аналогичную табл. 18.

Таблица 18

Титрование раствора $H_2C_2O_4$ раствором $KMnO_4$ (C(1/2, $H_2C_2O_4$) =____)

№ п/п	$V(H_2C_2O_4)$, мл	$V(KMnO_4)$, мл	C(1/5, $KMnO_4$), моль/л	$T(KMnO_4/Fe^{2+})$, г/мл	$T_{ср}(KMnO_4/Fe^{2+})$, г/мл
1					
2					
3					
…					

Рассчитывают молярную концентрацию эквивалентов $KMnO_4$, используя закон эквивалентов (29), и титр перманганата калия по железу (II):

$$C(1/5,\ KMnO_4) = \frac{C(1/2,\ H_2C_2O_4)\ V(H_2C_2O_4)}{V(KMnO_4)}; \qquad (90)$$

$$T(KMnO_4/Fe^{2+}) = \frac{C(1/5,\ KMnO_4)\,M(Fe^{2+})\ f(Fe^{2+})}{1000}. \qquad (91)$$

Находят среднее арифметическое значение Т ($KMnO_4/Fe^{2+}$).

Результаты вычислений записывают в табл. 18.

3. *Определение массы железа в растворе соли Мора*

Полученный анализируемый раствор соли Мора ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$) в мерной колбе вместимостью 250.0 (или 200.0) мл разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают. Бюретку заполняют стандартным раствором $KMnO_4$. Аликвоту анализируемого раствора объемом 10.00 мл пипеткой вносят в колбу для титрования, добавляют цилиндром 5–7 мл 1 М раствора H_2SO_4 и титруют перманганатом калия до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Титрование проводят до трех сходящихся результатов, которые записывают в таблицу, аналогичную табл. 19.

Таблица 19

Титрование раствора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ раствором $KMnO_4$ ($T(KMnO_4/Fe^{2+})$ = ____)

№ п/п	$V_к$, мл	V_a, мл ($V(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$)	$V(KMnO_4)$, мл	$m(Fe^{2+})$, г
1				
2				
3				

Рассчитывают массу железа (II) в анализируемом растворе

$$m(Fe^{2+}) = T(KMnO_4/Fe^{2+})\,V(KMnO_4)\ \frac{V_к}{V_a}. \qquad (93)$$

Полученные результаты обрабатывают методами математической статистики (см. работу 5).

Работа 10. Определение содержания глицерина в водном растворе

Определение содержания глицерина в водном растворе основано на реакции

$$3H_8C_3O_3 + 14MnO_4^- + 14H^+ = 9CO_2 + 14MnO_2 + 19H_2O$$

Реакция протекает медленно, поэтому при проведении анализа используют метод обратного титрования. К анализируемому раствору, содержащему глицерин ($H_8C_3O_3$), добавляют избыток стандартного раствора перманганата калия, после чего раствор нагревают; при этом глицерин окисляется. Затем добавляют избыток стандартного раствора оксалата натрия ($Na_2C_2O_4$) для растворения осадка MnO_2 и восстановления перманганата калия, не вступившего во взаимодействие с глицерином:

$$MnO_2 + C_2O_4^{2-} + 4H^{2+} = Mn^{2+} + 2CO_2 + 2 \quad _2$$

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Избыток $Na_2C_2O_4$ оттитровывают стандартным раствором перманганата калия.

Цель работы – определение массы глицерина в водном растворе методом перманганатометрического титрования.

***Реактивы*:** $Na_2C_2O_4$ (крист., х. ч.), $KMnO_4$ (0.2 М (1/5, $KMnO_4$) р-р), H_2SO_4 (1 М р-р).

Экспериментальная часть

1. ***Приготовление растворов***

Рабочий раствор перманганата калия $C(1/5, KMnO_4)$ = 0.02 моль/л и первичный стандартный раствор оксалата натрия $C(1/2, Na_2C_2O_4)$ = = 0.0200 моль/л готовят по методике, описанной в работе 9.

2. ***Стандартизация раствора перманганата натрия по оксалату натрия методом пипетирования*** **(см. работу 9).**

3. ***Определение массы глицерина в водном растворе***

Анализируемый водный раствор глицерина в мерной колбе вместимостью $V_к$ = 100.0 (или 200.0) мл доводят водой до метки и перемешивают, раствор $KMnO_4$ наливают в бюретку. В колбу для титрования переносят пипеткой 10.00 мл анализируемого раствора, из бюретки добавляют 10.00 мл стандартного раствора перманганата калия и вносят цилиндром 20–25 мл 1 М раствора серной кислоты. Полученную смесь нагревают на плитке с асбестовой сеткой в течение 15–20 мин. После этого колбу снимают с плитки и добавляют пипеткой 10.00 мл стандартного раствора оксалата натрия для растворения выпавшего при нагревании осадка MnO_2; при этом происходит восстановление избытка перманганата калия и раствор обесцвечивается.

Затем избыток оксалата натрия оттитровывают раствором перманганата калия, определяют объем раствора $KMnO_4$, пошедший на титрование. Титрование проводят не менее трех раз, результаты записывают в таблицу, аналогичную табл. 19.

Массу глицерина в растворе рассчитывают по формуле

$$m = \frac{C(1/5,\ KMnO_4)\,V(KMnO_4)\ -\ C(1/2,\ Na_2C_2O_4)\,V(Na_2C_2O_4)}{1000} \times$$

$$\times\ M(1/14,\ H_8C_3O_3)\ \frac{V_к}{V_a}, \qquad (94)$$

где $V(KMnO_4) = (V_1 + V_2)$ – суммарный объем раствора перманганата калия (здесь V_1 – объем $KMnO_4$, добавленный пипеткой к раствору глицерина на первом этапе; V_2 – объем $KMnO_4$, пошедший на титрование).

Полученные результаты обрабатывают методами математической статистики (см. работу 5).

Работа 11. Определение содержания меди в растворе методом йодометрического титрования

Йодометрический метод титрования основан на протекании полуреакции

$I_2 + 2\ \bar{e} \leftrightarrow 2\ I^-$; $E^0(I_2/2I^-) = 0.545$ В.

Приведенное выше уравнение полуреакции является схематичным, поскольку на практике для увеличения растворимости I_2 используют растворы I_2 в KI, а в данной системе образуются йодидные комплексы типа I_3^-. Однако образование I_3^- существенно не изменяет величину стандартного окислительно-восстановительного потенциала.

Невысокое численное значение $E^0(I_2/2I^-)$ свидетельствует о том, что I_2 является окислителем средней силы, а йодид-ион I^- – восстановителем средней силы. Поэтому в титриметрических методах данную реакцию используют для определения и восстановителей (например, $Na_2S_2O_3$), и окислителей (например, $K_2Cr_2O_7$).

Методы йодометрического титрования подразделяются на две группы:

– методы, основанные на прямом окислении веществ раствором йода (точнее – I_2 в концентрированном растворе KI); применяются для определения восстановителей;

– методы, в которых окисляется йодид-ион с последующим титрованием выделившегося I_2; используются для определения окислителей.

В данной работе применяется метод, который относится ко второй группе. Йод, выделившийся в результате окисления иодид-ионов, титруют тиосульфатом натрия ($Na_2S_2O_3$):

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

В качестве индикатора в йодометрии используется свежеприготовленный 1 %-й раствор крахмала. При взаимодействии крахмала с йодом образуются комплексные соединения. Этот процесс сопровождается адсорбцией, что в конечном итоге приводит к образованию соединений синего цвета.

Так как стандартный окислительно-восстановительный потенциал сопряженной пары $I_2/2I^-$ невелик, многие йодометрические реакции обратимы, и только при создании определенных условий они могут протекать практически до конца.

Для йодометрического определения необходимо выполнение следующих условий.

1. Йод – вещество летучее, поэтому титрование ведут на холоду. Это необходимо еще и потому, что с повышением температуры понижается чувствительность крахмала как индикатора.

2. Крахмал следует добавлять в титруемый раствор лишь после того, как основное количество йода уже оттитровано (перед достижением конечной точки титрования), иначе крахмал образует прочное соединение с избытком йода, что ведет к перерасходу тиосульфата натрия.

3. Йодометрическое определение нельзя проводить в щелочной среде, так как йод реагирует со щелочами. Это недопустимо, поскольку образующийся ион IO^- окисляет тиосульфат частично до сульфата:

$$I_2 + 2OH^- = IO^- + I^- + H_2O$$

$$S_2O_3^{2-} + 4IO^- + 2OH^- = 4I^- + 3SO_4^{2-} + H_2O$$

4. Растворимость йода в воде мала (~ 0.2 г/л), поэтому при йодометрических определениях окислителей необходимо применять значительный избыток KI. Это способствует растворению выделившегося при реакции I_2, который частично образует с KI нестойкий комплексный ион I_3^-; образование этого соединения не мешает титрованию йода тиосульфатом.

5. Скорость реакции между определяемым окислителем и йодид-ионами обычно оказывается недостаточной, поэтому к титрованию выделившегося йода приступают лишь через некоторое время после прибавления окислителя.

6. Реакционную смесь хранят в темном месте, так как свет ускоряет в кислых растворах побочную реакцию окисления йодид-ионов до йода кислородом воздуха

$4I^- + 4H^+ + O_2 \leftrightarrow 2I_2 + 2H_2O$

Для определения количества йода, выделившегося в результате окисления йодид-ионов, используют рабочий раствор тиосульфата натрия. Приготовить стандартный раствор $Na_2S_2O_3$ по точной навеске нельзя, так как он не удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к стандартным веществам. Раствор тиосульфата – сравнительно неустойчивое соединение (например, реагирует с угольной кислотой, растворенной в воде). Вследствие этого концентрация раствора сначала несколько возрастает, затем медленно уменьшается из-за его окисления кислородом воздуха и разложения микроорганизмами. Поэтому хранить раствор тиосульфата необходимо в защищенном от света месте или в темной склянке (свет ускоряет реакцию окисления). Для предупреждения разлагающего действия микроорганизмов в раствор тиосульфата рекомендуется добавлять антисептик. К установке титра раствора $Na_2S_2O_3$ приступают приблизительно через 10 дней после его приготовления.

Точную концентрацию раствора $Na_2S_2O_3$ устанавливают, используя первичный стандарт – раствор $K_2Cr_2O_7$.

Йодометрия является достаточно универсальным методом. Йодометрическим титрованием можно определять восстановители, окислители, кислоты и вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, но реагирующие с окислительно-восстановительными системами. Рабочий раствор йода используется, например, в клиническом анализе при определении в крови сахара и фермента пероксидазы, в санитарно-гигиеническом анализе для определения активного хлора в хлорной извести, остаточного хлора в хозяйственно-питьевой воде. Метод йодометрического титрования применяется для анализа многих органических и неорганических лекарственных веществ: йода, перманганата калия, арсената калия, сульфата меди, формалина, антипирина, витамина С и др.

Цель работы – определение массы меди в растворе сульфата меди (II) методом иодометрии.

Реактивы: $K_2Cr_2O_7$ (крист., х. ч.), H_2SO_4 (1 М р-р), KI (10 %-й р-р), крахмал (1 %-й р-р, свежеприготовленный), $Na_2S_2O_3$ (0.2 М р-р).

Выполнение работы

Определение меди (II) основано на ее химическом взаимодействии с иодид-ионами, при котором выделяется йод в количестве, эквивалентном количеству меди. Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия

$$2Cu^{2+} + 4I = 2CuI + I_2$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Таким образом, процесс, протекающий в системе, можно выразить двумя полуреакциями:

$$I_2 + 2\bar{e} = 2I^-$$

$$2S_2O_3^{2-} - 2\bar{e} = S_4O_6^{2-}$$

Суммарная реакция

$$2Cu^{2+} + 2I^- + 2S_2O_3^{2-} = 2CuI + S_4O_6^{2-}$$

Кривую титрования (по методу замещения) раствора сульфата меди (II) раствором тиосульфата натрия строят, используя исходные данные (по заданию преподавателя): молярные концентрации эквивалентов растворов $CuSO_4$ и $Na_2S_2O_3$, объем аликвоты раствора сульфата меди $V(CuSO_4)$. В условиях конкретной задачи необходимо построить кривую титрования I_2, концентрация которого после выделения равна исходной концентрации Cu^{2+}. Потенциалы системы E рассчитывают по следующим формулам:

– до точки эквивалентности (потенциалопределяющая система $I_2 / 2I^-$)

$$E = E^0_{I_2/2I^-} + \frac{0.059}{2}\lg\frac{1}{[I^-]^2} = E^0_{I_2/2I} + 0.059\lg\frac{1-f}{f}; \qquad (95)$$

– в точке эквивалентности при $f = 1.0$

$$E = \frac{2E^0_{S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}} + 2E^0_{I_2/2I^-}}{2+2}; \qquad (96)$$

– после точки эквивалентности (потенциалопределяющая система $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$)

$$E = E^0_{S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}} + \frac{0.059}{2}\lg\frac{[S_4O_6^{2-}]^2}{[S_2O_3^{2-}]} = E^0_{S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}} + 0.059\lg\frac{1}{f-1}, \qquad (97)$$

где $f = C(Na_2S_2O_3)\ V(Na_2S_2O_3) / C(CuSO_4)\ V(CuSO_4)$ – степень оттитрованности; E^0 – стандартный электродный потенциал.

Результаты расчетов по формулам (95) – (97) заносят в таблицу, аналогичную табл. 20.

Таблица 20

Значения *E* при титровании раствора $CuSO_4$ методом замещения ($C(CuSO_4)$ = ____, $V(CuSO_4)$ = ___) раствором $Na_2S_2O_3$ ($C(Na_2S_2O_3)$ = ___)

f	*E*, В	$V(Na_2S_2O_3)$, мл	*f*	*E*, В	$V(Na_2S_2O_3)$, мл
0.0			1.0		
0.1			1.001		
0.5			1.01		
0.9			1.1		
0.99			1.5		
0.999			2.0		

По полученным данным строят кривую титрования – зависимость *E* от объема добавленного титранта $V(Na_2S_2O_3)$ или от степени оттитрованности *f*.

Определяют скачок pH на кривой титрования (с учетом недотитрованности и перетитрованности раствора $CuSO_4$ (I_2) на 0.1 %).

Экспериментальная часть

1. *Приготовление растворов*

1.1. *Рабочий раствор тиосульфата натрия*

Готовят раствор $Na_2S_2O_3$ концентрацией 0.02 М, объемом 300 мл методом разбавления из более концентрированного 0.2 М раствора $Na_2S_2O_3$, выдержанного в течение 10 дней. Объем концентрированного раствора $Na_2S_2O_3$ рассчитывают по формуле

$$V(Na_2S_2O_3) = \frac{C(Na_2S_2O_3)\ V(Na_2S_2O_3)}{C(Na_2S_2O_3)}. \qquad (98)$$

Раствор готовят в склянке вместимостью 500 мл. Рассчитанный объем концентрированного раствора $Na_2S_2O_3$ отмеряют мерным цилиндром и разбавляют водой до 300 мл.

1.2. *Первичный стандартный раствор – раствор дихромата калия*

Навеску стандартного вещества $K_2Cr_2O_7$ для приготовления раствора концентрацией 0.0200 М (1/6, $K_2Cr_2O_7$), объемом 250.0 (или 200.0) мл рассчитывают по формуле

$$m(K_2Cr_2O_7) = \frac{V_к}{1\,000}. \qquad (99)$$

На аналитических весах взвешивают навеску $K_2Cr_2O_7$, которая приблизительно равна навеске, рассчитанной по формуле (99). Затем ее количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250.0 (или 200.0) мл, растворяют в небольшом количестве воды, доводят раствор в колбе до метки и перемешивают.

Вычисляют молярную концентрацию эквивалентов дихромата калия

$$C(1/6, K_2Cr_2O_7) = \frac{m(K_2Cr_2O_7)_{взвеш}}{M(1/6, K_2Cr_2O_7)\,V_к}, \qquad (100)$$

где $V_к$ – объем колбы, л.

2. *Стандартизация раствора тиосульфата калия по дихромату калия*

К раствору $K_2Cr_2O_7$ добавляют избыток KI в кислой среде, при этом выделяется I_2 в количестве, эквивалентном количеству $K_2Cr_2O_7$. Выделившийся I_2 оттитровывают раствором $Na_2S_2O_3$:

$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$

$I_2 + Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$

В бюретку наливают раствор тиосульфата калия и закрывают ее трубкой с натронной известью. В коническую колбу для титрования вместимостью 200–250 мл мерным цилиндром вносят 8–10 мл 1 М раствора серной кислоты, 5–7 мл 10 %-го раствора йодида калия (раствор должен оставаться бесцветным), пипеткой – 10.00 мл стандартного раствора дихромата калия.

Предварительно необходимо убедиться в том, что при смешении растворов H_2SO_4 и KI йод не выделяется, т. е. раствор не буреет и не желтеет. Если наблюдается изменение окраски, необходимо, смешав в отдельной колбе требуемые количества H_2SO_4 и KI, восстановить выделившийся йод, очень осторожно прибавляя раствор $Na_2S_2O_3$ до тех пор, пока от последней капли окраска не исчезнет.

Колбу для титрования оставляют на 5 мин в защищенном от света месте, прикрыв часовым стеклом. Затем снимают часовое стекло, ополаскивают его над колбой дистиллированной водой из промывалки, после чего в колбу добавляют 100 мл воды и титруют содержимое без индикатора раствором тиосульфата натрия до перехода темно-бурой окраски раствора в бледно-желтую. Далее добавляют 2 мл 1 %-го раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски суспензии и ее окрашивания в белый цвет от одной капли $Na_2S_2O_3$.

Титрование проводят до получения трех сходящихся результатов, которые записывают в таблицу, аналогичную табл. 21.

Таблица 21

Титрование раствора $K_2Cr_2O_7$ раствором $Na_2S_2O_3$
(C(1/6, $K_2Cr_2O_7$) =____)

№ п/п	$V(K_2Cr_2O_7)$, мл	$V(Na_2S_2O_3)$, мл	$C(Na_2S_2O_3)$, моль/л	$T(Na_2S_2O_3/Cu^{2+})$, г/мл	$T_{ср}(Na_2S_2O_3/Cu^{2+})$, г/мл
1					
2					
3					
…					

Рассчитывают молярную концентрацию эквивалентов $Na_2S_2O_3$, используя закон эквивалентов (29), и титр тиосульфата натрия по меди (II):

$$C(Na_2S_2O_3) = \frac{C(1/6,\ K_2Cr_2O_7)\,V(K_2Cr_2O_7)}{V(Na_2S_2O_3)}; \qquad (101)$$

$$T(Na_2S_2O_3/Cu^{2+}) = \frac{C(Na_1S_2O_3)\,M(Cu^{2+})\ f(Cu^{2+})}{1000}. \qquad (102)$$

Рассчитывают среднее арифметическое значение $T_{ср}(Na_2S_2O_3 / Cu^{2+})$.

Полученные данные записывают в таблицу.

3. ***Определение массы меди в растворе сульфата меди***

Иодометрическое определение меди основано на реакциях

$2CuSO_4 + 4KI = 2CuI\downarrow + I_2 + K_2SO_4$

$I_2 + 2Na_2\ S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$

Для протекания первой реакции необходимо создать в растворе слабокислую среду, чтобы предотвратить образование гидроксокомплексов меди (II). Для этого следует взять большой избыток йодида (для растворения йода).

Получают анализируемый раствор сульфата меди в мерной колбе вместимостью 250.0 (или 200.0) мл, разбавляют его до метки водой и перемешивают. Бюретку заполняют стандартным раствором $Na_2S_2O_3$ и закрывают трубкой с натронной известью. В колбу для титрования цилиндром вносят 2 мл 1 М раствора H_2SO_4, 20 мл 10 %-го раствора KI (раствор должен оставаться бесцветным), пипеткой – аликвоту анализируемого раствора меди объемом 10.00 мл, после чего накрывают колбу часовым стеклом и помещают на 5 мин в темное место. Затем оттитровывают раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$. Когда титруемая суспензия будет иметь светло-желтую окраску, прибавляют крахмал (~ 1 мл). Титруют раствор при тщательном перемешивании до тех пор, пока синяя окраска, появившаяся после добавления крахмала, не исчезнет от одной капли $Na_2S_2O_3$.

Титрование проводят до трех сходящихся результатов, которые записывают в таблицу, аналогичную табл. 22.

Таблица 22

Титрование раствора $CuSO_4$ раствором $Na_2S_2O_3$
($T(Na_2S_2O_3/Cu^{2+})$ = ____)

№ п/п	$V_к$, мл	V_a, мл	$V(Na_2S_2O_3)$, мл	$m(Cu^{2+})$, г
1				
2				
3				

Определяют массу меди (II) в анализируемом растворе

$$m(Cu^{2+}) = T(Na_2S_2O_3/Cu^{2+})\,V(Na_2S_2O_3)\,\frac{V_к}{V_a}. \qquad (103)$$

Обрабатывают полученный результат методами математической статистики и рассчитывают доверительный интервал (см. работу 5).

Работа 12. Определение содержания сахаров

Анализ основан на реакции восстановления сахарами меди (II) до меди (I) из тартратного комплекса:

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + 2K_2Cu(C_4H_4O_6)_2 + 5KOH = \underset{\text{глюконат калия}}{C_6H_{11}O_7K} + Cu_2O + 4K_2C_4H_4O_6 + 3H_2O$$

Соль меди (II) и тартрат калия ($K_2C_4H_4O_6$) берут в избытке по отношению к сахару (глюкозе). По окончании реакции избыток ионов меди (II) восстанавливают йодид-ионом в кислой среде и выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия:

$$2Cu^{2+} + 5I^- = 2CuI + I_3^-$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Отдельно определяют концентрацию Cu^{2+} в исходном растворе методом йодометрического титрования. Количество меди, пошедшей на взаимодействие с сахарами, находят по разности результатов двух титрований.

Цель работы – определение массы глюкозы в растворе методом йодометрии.

Реактивы: $CuSO_4$ (0.04 М р-р), $K_2C_4H_4O_6$ (2 М р-р; приготовление р-ра: 115 г $K_2C_4H_4O_6$ растворяют в воде, прибавляют 40 г NaOH, растворяют и разбавляют водой до 1 л), KI (5 %-й р-р), H_2SO_4 (1 М р-р), $Na_2S_2O_3$ (0.2 М р-р), крахмал (1 %-й р-р свежеприготовленный).

Экспериментальная часть

1. ***Приготовление растворов***

Рабочий раствор тиосульфата натрия $C(Na_2S_2O_3)$ = 0.0500 моль/л и первичный стандартный раствор дихромата калия $C(1/6,\ K_2Cr_2O_7)$ = = 0.0500 моль/л готовят по методике, описанной в работе 11.

2. ***Стандартизация раствора тиосульфата натрия по дихромату калия методом пипетирования*** **(см. работу 11).**

3. ***Определение массы глюкозы в водном растворе***

Анализируемый раствор (содержит 50–100 мг глюкозы), находящийся в мерной колбе ($V_к$ = 100.0 мл), разбавляют до метки дистиллированной водой. В колбу для титрования вместимостью 150–200 мл вносят пипеткой 10.00 мл анализируемого раствора, из бюретки добавляют 10.00 мл раствора $CuSO_4$, цилиндром приливают 3 мл раствора $K_2C_4H_4O_6$ и перемешивают содержимое колбы.

Образовавшийся темно-синий раствор нагревают на плитке и кипятят в течение 2-3 мин. При этом выделяется осадок желтого цвета, переходящий в красный. Смесь охлаждают под струей воды, затем добавляют к ней мерным цилиндром 20 мл раствора KI и 10 мл раствора H_2SO_4. Сразу после этого титруют суспензию, которая имеет желтоватый оттенок, раствором $Na_2S_2O_3$ до бледно-желтого окрашивания. Добавляют 4-5 капель раствора крахмала и продолжают титрование (при интенсивном перемешивании) до исчезновения синей окраски. По бюретке определяют объем $V_1(Na_2S_2O_3)$, пошедший на титрование.

В отдельной пробе анализируемого раствора определяют содержание Cu^{2+}. Для этого в колбу для титрования наливают из бюретки 10.00 мл раствора $CuSO_4$, мерным цилиндром – 3 мл раствора $K_2C_4H_4O_6$, 20 мл раствора KI и 10 мл H_2SO_4. Полученную смесь титруют $Na_2S_2O_3$ до бледно-желтого окрашивания, затем вносят 4-5 капель раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски. По бюретке определяют объем $V_2(Na_2S_2O_3)$, пошедший на титрование.

Проводят несколько параллельных титрований.

Массу глюкозы в анализируемом растворе рассчитывают по формуле

$$m(C_6H_{12}O_6) = \frac{C(Na_2S_2O_3)\,[V_2(Na_2S_2O_3) - V_1(Na_2S_2O_3)]}{1\,000}\,M(1/2,\ C_6H_{12}O_6)\,\frac{V}{V_a}. \quad (104)$$

Полученные результаты обрабатывают методами математической статистики (см. работу 5).

Контрольные вопросы

1. На чем основан метод окислительно-восстановительного титрования? Перечислите вещества, используемые в этом методе в качестве титрантов.

2. Какие из указанных рабочих (стандартных) растворов являются первичными стандартами, а какие – вторичными: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, KBO_3, I_2?

3. Почему рабочие растворы перманганата натрия и тиосульфата натрия нельзя использовать сразу после приготовления?

4. Как изменяется концентрация тиосульфата натрия во времени? Напишите уравнения реакций. С какой целью при приготовлении раствора тиосульфата натрия прибавляют карбонат натрия?

5. Какими химическими реакциями, протекающими в растворе, обусловливается изменение концентрации перманганата калия?

6. Какие стандартные вещества (первичные стандарты) используют для стандартизации раствора $KMnO_4$? Приведите уравнения химических реакций и определите молярные массы эквивалентов.

7. Назовите стандартные вещества (первичные стандарты), используемые для стандартизации раствора $Na_2S_2O_3$. Приведите уравнения химических реакций и определите молярные массы эквивалентов.

8. Какие рабочие растворы используют при обратном титровании методами перманганатометрии и йодометрии? Приведите примеры.

9. Приведите уравнение Нернста для расчета равновесного потенциала окислительно-восстановительной системы.

10. Чем определяется величина скачка на кривой окислительно-восстановительного титрования? Перечислите способы увеличения скачка титрования.

11. В каких случаях кривая титрования симметрична, а в каких асимметрична относительно точки эквивалентности?

12. Приведите примеры индикаторов, специфически реагирующих с одной из форм окислительно-восстановительной пары.

13. Какие вещества называются окислительно-восстановительными индикаторами? Приведите примеры.

14. Охарактеризуйте окислительно-восстановительную способность пары йод – йодид-ион.

15. Назовите индикаторы, применяемые в йодометрии.

16. Как приготовить раствор йода и установить его концентрацию?

17. Почему крахмал прибавляют в конце титрования?

18. Почему определение меди проводят в слабокислой среде? Почему необходим большой избыток йодида калия?

РАЗДЕЛ 6. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

6.1. Краткие теоретические сведения

В основе методов комплексометрического титрования лежит реакция комплексообразования иона металла с водорастворимыми бидентатными и полидентатными лигандами – *комплексонами*. Титрование, при котором в качестве титрантов используют полиаминополикарбоновые кислоты (*комплексоны*), называется ***комплексонометрическим***.

Реакция иона металла с комплексоном должна:

- протекать быстро и количественно, образующийся продукт должен хорошо растворяться в воде. Это требование относительно скорости реакции обязательно для всех видов титрования;
- протекать практически полностью. Это означает, что константа устойчивости образующегося комплекса должна быть высокой.

Лиганды, используемые в комплексонометрии, являются полидентатными хелатообразующими органическими реагентами, содержащими в основном иминодиацетатные фрагменты $N(CH_2COOH)_2$.

Гексадентатным лигандом, наиболее часто применяющимся в титриметрии, является этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ, комплексон II, общая формула H_4Y)

$(HOOCH_2C)_2N–CH_2–CH_2–N(CH_2COOH)_2$

ЭДТУ имеет низкую растворимость в воде. Для обеспечения ее достаточной растворимости в качестве титранта обычно применяют двунатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, дигидрат $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (комплексон III, трилон Б, ЭДТА).

С различными ионами металлов образуются комплексы разного заряда, например:

$$Cu^{2+} + H_2Y^{2-} = CuY^{2-} + 2H^+$$
$$Al^{3+} + H_2Y^{2-} = AlY^- + 2H^+ \qquad (105)$$

Независимо от заряда иона металла образуются комплексы (*комплексонаты*) с соотношением компонентов 1:1. Следовательно, молярные массы эквивалентов ЭДТУ и определяемого иона металла равны их молярным массам. Высокая устойчивость образующихся комплексов, большая скорость реакции и возможность образования комплексов единственного состава 1:1 обусловливают высокую точность результатов комплексонометрического титрования.

В растворе наряду с реакцией, лежащей в основе комплексонометрического титрования, одновременно протекает множество "конкурирующих" реакций, например с металлами возможно образование гидроксокомплексов, комплексов с посторонними лигандами, образование смешанолигандных комплексов; ЭДТА вступает в протолитические реакции.

В отсутствие конкурирующих реакций равновесие реакции образования комплекса *MY* (для упрощения записи заряды опускаются) можно описать реальной константой устойчивости комплекса (*M* + *Y* = *MY*):

$$\beta_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]}. \qquad (106)$$

Поскольку

$$\alpha_{\text{M}} = \frac{[M^{n+}]}{C_{\text{M}}},\ \alpha_Y = \frac{[Y^{4-}]}{C_Y}, \qquad (107)$$

где α_M, α_Y – молярные доли незакомплексованных ионов M^{n+} и Y^{4-} соответственно; $[M^{n+}]$, $[Y^{4-}]$ и C_M, C_Y – равновесные и общие аналитические концентрации ионов металла и лиганда, реальную константу устойчивости можно записать как

$$\beta_{MY} = \frac{[MY]}{\alpha_M\ C_M\ \alpha_Y\ C_Y}. \qquad (108)$$

Следовательно, соотношение между реальной и условной константами устойчивости имеет вид

$$\beta'_{MY} = \beta_{MY}\,\alpha_M\,\alpha_Y\,. \qquad (109)$$

В общем виде реакцию образования комплексонатов можно записать так:

$$M^{n+} + H_kY^{4-k} \leftrightarrow MY^{(4-n)-} + k\,H^+.$$

При изменении pH молярная доля α_Y для иона Y^{4-} изменяется в результате реакций протонирования. При отсутствии конкурирующих реакций с M^{n+} ($\alpha_{\text{M}} = 1$) уравнение (109) упрощается:

$$\beta'_{MY} = \beta_{MY}\,\alpha_Y. \qquad (110)$$

Молярная доля α_Y может быть вычислена из уравнения материального баланса

$$C_Y = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

и соответствующих констант диссоциации H_4Y:

$$\alpha_Y = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4}, \quad (111)$$

где K_1, K_2, K_3, K_4 – константы диссоциации комплексона II.

Величины молярных долей α_Y при различных pH приведены в табл. 4, а константы устойчивости некоторых металлов с ЭДТА – в табл. 5 приложения.

Соотношения (105) показывают, что степень протекания реакции зависит от pH раствора. Многие катионы титруются в аммиачном буферном растворе (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} и др.). Катионы, образующие очень устойчивые комплексы, например Fe^{3+}, могут быть оттитрованы и в кислом растворе.

Конечную точку в комплексонометрическом титровании можно установить с помощью ***металлохромных индикаторов***. Это комплексообразующие реагенты с различно окрашенными свободной и связанной в индикаторный комплекс с M^{n+} формами. К металлоиндикаторам предъявляется ряд требований:

1. В выбранной области pH они должны образовывать с ионами металлов достаточно устойчивые комплексы с соотношением $M : Ind$ = 1:1. Условные константы устойчивости комплексов *MInd* должны быть меньше условных констант устойчивости комплексов данных металлов с ЭДТА, т. е. $10 < \beta'_{MY} / \beta'_{MInd} < 10^4$.

2. Комплекс иона металла с индикатором должен быть кинетически лабильным и быстро разрушаться при действии ЭДТА.

3. Изменение окраски раствора в конечной точке титрования должно быть контрастным.

Металлоиндикаторы реагируют на изменение p*M* так же, как кислотно-основные индикаторы реагируют на изменение pH. Следовательно, интервал перехода окраски индикатора по шкале p*M* можно определить по уравнению

$$pM = \lg K_{MInd} + \lg \frac{[Ind]}{[MInd]}$$

Металлоиндикаторы, как правило, являются многоосновными кислотами и в зависимости от pH могут существовать в виде протонированных

и непротонированных форм. В большинстве случаев ион металла и индикатор образуют лишь один комплекс с соотношением 1:1 и интервал p*M* рассчитывают по уравнению

$$pM = \lg \beta'_{MInd} \pm$$

где $\beta'_{MInd} = \dfrac{[MInd]}{C_M C_{Ind}}$.

Таким образом, интервал p*M* изменения цвета индикатора определяется условной константой устойчивости. Пригодность выбранного индикатора для титрования раствором ЭДТА оценивают по изменению p*M* вблизи точки эквивалентности, если известна β'_{MInd}.

До начала титрования индикатор реагирует с ионом металла и образует окрашенное металлоиндикаторное внутрикомплексное соединение. В процессе титрования образуется более прочный комплекс металла с титрантом, а вблизи точки эквивалентности свободный индикатор вытесняется из *MInd* и изменяет цвет раствора.

В качестве индикаторов в комплексонометрическом методе широко используют эриохром черный Т, относящийся к азотокрасителям, а также мурексид, калгон, тайрон и др.

В комплексонометрии применяют различные способы титрования: прямое, обратное, заместительное и косвенное. В большинстве случаев объектом анализа комплексонометрии является смесь катионов. Селективность определения в таких случаях обеспечивается специальными приемами. В конкретных случаях можно использовать:

- выбор индикатора;
- регулирование pH;
- маскирование мешающих ионов, образующих более устойчивые хелаты с титрантом;
- предварительное осаждение мешающих ионов.

6.2. Практические работы

Работа 13. Определение содержания цинка в растворе

Ионы цинка образуют с ЭДТА бесцветный комплекс ZnY^{2-}

$Zn^{2+} + H_2Y^{2-} = ZnY^{2-} + 2H^+$

Прямое титрование цинка в присутствии 1-(2-пиридилазо-)-2-нафтола (ПАН) проводят при pH 4.8–5.0 в горячем растворе, в присутствии эриохрома черного Т – при pH 6.0 на холоду.

Цель работы – определение массы цинка в водном растворе методом комплексонометрического титрования.

Реактивы: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (крист., х. ч.), $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (крист., х. ч.), аммиачный буферный раствор, ацетатный буферный раствор (pH 4.8–5.0), хромоген черный, эриохром черный Т (смесь эриохрома черного с хлоридом натрия в соотношении 1:100).

Выполнение работы

Строят кривую титрования раствора $Zn(NO_3)_2$ раствором ЭДТА (Na_2H_2Y).

Исходные данные для титрования (pH, концентрации растворов $C(Zn(NO_3)_2)$, $C(Na_2H_2Y)$ и объем раствора цинка $V(Zn(NO_3)_2)$) студенты получают у преподавателя; объем раствора при титровании не изменяется.

Условная константа устойчивости β'_{ZnY} комплексоната цинка при заданном pH рассчитывается по формуле (110). Значение константы устойчивости β и величины мольных долей α_Y при различных pH приведены в табл. 4 и 5 приложения.

Определяют интервал перехода окраски индикатора:

– до начала титрования

$$pM = -\lg C_{Zn(NO_3)_2}; \qquad (112)$$

– до точки эквивалентности

$$pM = -\lg[C_{Zn(MO_3)_2}(1 - f)]; \qquad (113)$$

– в точке эквивалентности

$$pM = 1/2\lg \beta'_{ZnY} - \lg C_{Zn(NO_3)_2}, \qquad (114)$$

– за точкой эквивалентности

$$pM = \lg \beta'_{ZnY} - \lg C_{Zn(NO_3)_2} + \lg C_Y (f - 1). \qquad (115)$$

Если концентрации титруемого раствора и титранта (соли металла и ЭДТА) равны, то формула (115) принимает вид

$$pM = \lg \beta'_{ZnY} + \lg (f - 1),$$

где $f = C(Na_2H_2Y)\ V(Na_2H_2Y) / C[Zn(NO_3)_2]\ V[Zn(NO_3)_2]$ – степень оттитрованности.

При 100 %-м избытке титранта $pM = \lg \beta'_{ZnY}$

Результаты расчетов по формулам (112) – (115) заносят в таблицу, аналогичную табл. 23.

Таблица 23

Значения pZn при титровании раствора $Zn(NO_3)_2$ раствором ЭДТА ($C(Zn(NO_3)_2)$ = ___, $V(Zn(NO_3)_2)$ = ___, $C(Na_2H_2Y)$ =___)

f	pZn	$V(Na_2H_2Y)$, мл	*f*	pZn	$V(Na_2H_2Y)$, мл
0.0			1.001		
0.5			1.01		
0.9			1.1		
0.99			1.5		
0.999			1.9		
1.0			2.0		

По полученным данным строят кривую титрования: зависимость pZn от степени оттитрованности *f*.

Определяют скачок pZn на кривой титрования (с учетом недотитрованности и перетитрованности раствора $Zn(NO_3)_2$ на 0.1 %).

Экспериментальная часть

1. *Приготовление растворов*

1.1. *Рабочий раствор ЭДТА* (Na_2H_2Y)

Готовят раствор Na_2H_2Y концентрацией 0.05 М, объемом 250 мл по приблизительной навеске (взятой на технических весах), которую рассчитывают по формуле

$$m(Na_2H_2Y \cdot H_2O) = C(Na_2H_2Y)\, M(Na_2H_2Y \cdot 2H_2O)\, \frac{V_{р\text{-}ра}}{1\,000}, \qquad (116)$$

$M(Na_2H_2Y \cdot H_2O)$ = 372.25 г/моль.

Навеску взвешивают на технических весах. Она может отличаться от рассчитанной на ±10 %. Раствор готовят в склянке вместимостью 300–500 мл, затем в нее переносят навеску и растворяют в 250 мл воды.

1.2. *Первичный стандартный раствор – раствор сульфата магния*

Рассчитывают навеску стандартного вещества $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ для приготовления раствора концентрацией 0.0500 М, объемом 250.0 (или 200.0) мл по формуле

$$m(MgSO_4 \cdot 7H_2O) = (MgSO_4)\, M(MgSO_4 \cdot 7H_2O)\, \frac{V_{р\text{-}ра}}{1\,000}. \qquad (117)$$

Навеску, приблизительно равную рассчитанной, взвешивают на аналитических весах, затем ее количественно через воронку переносят в мер-

ную колбу вместимостью 250.0 (или 200.0) мл и растворяют в небольшом объеме воды. После этого раствор в колбе доводят до метки и тщательно перемешивают.

Вычисляют молярную концентрацию сульфата магния

$$C(\mathrm{MgSO_4}) = \frac{m(\mathrm{MgSO_4 \cdot 7H_2O})_{\text{взвеш}}}{\mathrm{M(MgSO_4 \cdot 7H_2O)}\, V_{\text{к}}}, \qquad (118)$$

где $V_{\text{к}}$ – объем колбы, л.

2. *Стандартизация раствора ЭДТА по сульфату магния методом пипетирования*

Точную концентрацию приготовленного раствора ЭДТА устанавливают по $MgSO_4$ титрованием в присутствии индикатора хромогена черного. Раствор ЭДТА помещают в бюретку.

Аликвоту приготовленного стандартного раствора сульфата магния объемом 10.00 мл пипеткой переносят в колбу для титрования, добавляют в нее 5 мл аммиачного буферного раствора и несколько кристаллов хромогена черного. Затем смесь медленно титруют раствором ЭДТА до перехода окраски раствора в голубую (без сиреневого оттенка) от одной капли титранта.

Титрование проводят до получения трех сходящихся результатов, которые заносят в таблицу, аналогичную табл. 24.

Таблица 24

Титрование раствора $MgSO_4$ раствором ЭДТА ($C(MgSO_4)$ =____)

№ п/п	$V(MgSO_4)$, мл	$V(Na_2H_2Y)$, мл	$C(Na_2H_2Y)$, моль/л	$C_{ср}(Na_2H_2Y)$, моль/л
1				
2				
3				
…				

Рассчитывают молярную концентрацию ЭДТА, используя формулу (29):

$$C(\mathrm{Na_2H_2}Y) = \frac{C(\mathrm{MgSO_4})\ V(\mathrm{MgSO_4})}{V(\mathrm{Na_2H_2}Y)}. \qquad (119)$$

Результаты вычислений записывают в таблицу.

3. *Определение массы цинка в растворе*

Анализируемый раствор получают в мерной колбе вместимостью 100.0 (или 250.0) мл, затем разбавляют его водой до метки и хорошо перемешивают. Аликвоту анализируемого раствора объемом 10.00 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, до-

бавляют мерным цилиндром 20 мл воды, 5 мл ацетатного буферного раствора и на кончике шпателя вносят несколько кристаллов индикатора эриохрома черного Т.

После растворения индикатора смесь титруют стандартным раствором ЭДТА до перехода окраски раствора из винно-красной в голубую или синюю. Титрование проводят до получения трех сходящихся результатов, которые заносят в таблицу, аналогичную табл. 25.

Таблица 25

Титрование раствора $Zn(NO_3)_2$ раствором ЭДТА ($C(Na_2H_2Y)$ =__)

№ п/п	$V[(Zn(NO_3)_2]$, мл	$V(Na_2H_2Y)$, мл	$C[Zn(NO_3)_2]$, моль/л	$m(Zn^{2+})$, г
1				
2				
3				

Рассчитывают молярную концентрацию $Zn(NO_3)_2$, используя формулу (29), и массу цинка в растворе:

$$C[\mathrm{Zn(NO_3)_2}] = \frac{C(\mathrm{Na_2H_2}Y)\ V(\mathrm{Na_2H_2}Y)}{V[\mathrm{Zn(NO_3)_2}]}; \qquad (120)$$

$$m(\mathrm{Zn^{2+}}) = C[\mathrm{Zn(NO_3)_2}]\,\mathrm{M(Zn^{2+})}\,V_{\text{к}}. \qquad (121)$$

Полученные результаты обрабатывают методами математической статистики (см. работу 5).

Работа 14. Определение содержания железа в водном растворе

В сильнокислой среде при pH < 0.9 комплексы Fe^{3+} с ЭДТА образуются в соответствии с уравнением

$Fe^{3+} + H_5Y^+ = FeHY + 4\ H^+$

При pH > 1.3 преобладает комплекс FeY^- ($\beta = 1.26 \cdot 10^{25}$).

Комплексонат Fe^{2+} значительно менее устойчив по сравнению с Fe^{3+} и крайне неустойчив по отношению к окислителям. Кислородом воздуха он окисляется до комплексоната Fe^{3+}, поэтому комплексонометрически определяют только Fe^{3+}. В качестве индикатора используют салициловую кислоту. Этот индикатор в растворе бесцветен, а с ионами Fe^{3+} образует интенсивно окрашенные комплексы фиолетового цвета.

Цель работы – определение массы железа в водном растворе.

Реактивы: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (крист., х. ч.), ЭДТА $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (крист., х. ч.), аммиачный буферный раствор, HCl (1 М и 2 М р-ры и конц., плотность 1.17 г/мл), HNO_3 (конц., плотность 1.40 г/мл), NH_3 (10 %-й р-р), хромоген черный, сульфосалициловая кислота (25 %-й вод. р-р).

Задание для построения кривой комплексонометрического титрования раствора соли железа (III) получают у преподавателя. Формулы расчета pFe для построения кривой титрования приведены в работе 13.

Экспериментальная часть

1. ***Приготовление растворов*** (рабочего раствора ЭДТА и стандартного раствора сульфата магния), а также ***стандартизацию раствора ЭДТА*** выполняют по методике, описанной в работе 13.

2. ***Определение массы железа в водном растворе***

Анализируемый раствор, содержащий Fe^{3+}, получают в мерной колбе вместимостью 100.0 (или 250.0) мл, затем разбавляют его водой до метки и перемешивают. Аликвоту анализируемого раствора объемом 10.00 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, добавляют цилиндром 5 мл концентрированной HCl и 2 мл концентрированной HNO_3 для окисления Fe^{2+}, накрывают колбу часовым стеклом, помещают на песочную баню и нагревают в течение 3–5 мин, не допуская бурного кипения, до оранжево-желтого окрашивания раствора.

После этого колбу снимают с бани, над колбой ополаскивают водой часовое стекло. Затем охлаждают колбу с раствором под струей холодной воды и осторожно нейтрализуют содержимое колбы раствором аммиака в присутствии индикаторной бумаги "конго" до ее побурения. Раствор можно нейтрализовать аммиаком без индикатора, вводя аммиак по каплям до перехода лимонно-желтой окраски в желтую и появления слабой неисчезающей мути.

Вводят 1-2 капли 2 М HCl, 1 мл 1 М HCl, разбавляют раствор дистиллированной водой до 50 мл и нагревают его на песчаной бане почти до кипения. Затем в горячий раствор добавляют 4-5 капель раствора сульфосалициловой кислоты и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски раствора из фиолетовой в чисто-желтую или лимонно-желтую. Вблизи конечной точки титрования раствор ЭДТА прибавляют медленно и следят за тем, чтобы раствор во время титрования был горячим.

Титрование проводят до трех сходящихся результатов, которые, как и результаты расчетов, записывают в таблицу.

Определение $m(Fe^{3+})$ выполняют так же, как описано в работе 13, доверительный интервал рассчитывают в соответствии с алгоритмом, приведенным в работе 5.

Работа 15. Определение содержания меди в растворе

Ионы Cu^{2+} образуют с ЭДТА комплексы голубого цвета с константой устойчивости $\beta = 6.3 \cdot 10^{18}$:

$$Cu^{2+} + H_2Y^{2-} = CuY^{2-} + 2\ H^+$$

Условия прямого титрования меди определяют с помощью выбранного металлоиндикатора. В присутствии индикатора мурексида, образующего с медью комплекс зеленовато-желтого цвета, титрование можно проводить на холоду при pH 6.0.

Цель работы – определение массы меди в водном растворе.

Реактивы: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (крист., х. ч.), ЭДТА $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (крист., х. ч.), аммиачный буферный раствор, ацетатный буферный раствор (pH 6.0), хромоген черный, мурексид (смесь мурексида с хлоридом натрия в соотношении 1:100).

Задание для построения кривой комплексонометрического титрования раствора соли меди (II) получают у преподавателя. Формулы расчета pCu для построения кривой титрования приведены в работе 13.

Экспериментальная часть

1. ***Приготовление растворов*** (рабочего раствора ЭДТА и стандартного раствора сульфата магния), а также ***стандартизацию раствора ЭДТА*** выполняют по методике, описанной в работе 13.

2. ***Определение массы меди в водном растворе***

Анализируемый раствор, содержащий Cu^{2+}, получают в мерной колбе вместимостью 100.0 (или 250.0) мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Аликвоту анализируемого раствора объемом 10.00 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, добавляют мерным цилиндром 20 мл дистиллированной воды, 5 мл ацетатного буферного раствора, на кончике шпателя вносят несколько кристаллов мурексида. После растворения мурексида проводят титрование смеси раствором ЭДТА до появления фиолетового окрашивания, измеряют объем ЭДТА, пошедший на титрование.

Затем в колбу для титрования вводят 1-2 мл ацетатного буферного раствора. Если цвет раствора остается фиолетовым, титрование прекращают. Если при добавлении буферного раствора цвет смеси изменился (из фиолетового перешел в желтый или желто-зеленый), продолжают титрование раствором ЭДТА до устойчивого фиолетового окрашивания.

Титрование проводят не менее трех раз, результаты титрования и расчетов записывают в таблицу.

Определение $m(Cu^{2+})$ осуществляют по формулам, приведенным в работе 13; доверительный интервал рассчитывают в соответствии с алгоритмом, описанным в работе 5.

Работа 16. Определение содержания кальция и магния при совместном присутствии в растворе

Константы устойчивости комплексонатов Ca^{2+} и Mg^{2+} отличаются на два порядка, поэтому эти ионы нельзя оттитровать отдельно, используя только различие в значениях констант устойчивости:

$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} = CaY^{2-} + 2H^+$

$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} = MgY^{2-} + 2H^+$

При анализе этой смеси в одной аликвоте при pH 10 определяют сумму ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в присутствии эриохрома черного Т в качестве индикатора, в другой аликвотной части создают pH > 12, вводя NaOH; при этом Mg^{2+} осаждается в виде гидроксида $Mg(OH)_2$, который не отфильтровывают:

$Mg^{2+} + 2OH^- = Mg(OH)_2$

В растворе комплексонометрически определяют кальций в присутствии мурексида. Содержание магния в смеси определяют по разности объемов титранта, пошедших на совместное титрование кальция и магния (V_1) и отдельно кальция (V_2).

Этот метод также используется для определения жесткости воды.

Цель работы – определение массы кальция и магния в водном растворе при их совместном присутствии.

Реактивы: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (крист., х. ч.), ЭДТА $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (крист., х. ч.), аммиачный буферный раствор pH 10 (67 г NH_4Cl и 570 мл 25 %-го NH_3 в 1 л раствора), NaOH (или калия KOH, 2 М р-р), металлоиндикаторы: хромоген черный, эриохром черный Т, мурексид (смесь мурексида с хлоридом натрия в соотношении 1:100).

Задание для построения кривой комплексонометрического титрования раствора кальция или магния получают у преподавателя. Формулы расчета pM для построения кривой титрования приведены в работе 13.

Экспериментальная часть

1. ***Приготовление растворов*** (рабочего раствора ЭДТА и стандартного раствора сульфата магния), а также ***стандартизацию раствора ЭДТА*** по сульфату магния выполняют по методике, описанной в работе 13.

2. ***Определение массы кальция и магния в водном растворе***

2.1. *Определение суммы* Ca^{2+} *и* Mg^{2+} (при pH 10). Исследуемый раствор в мерной колбе вместимостью 100.0 мл доводят водой до метки и перемешивают. В коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл переносят пипеткой аликвоту анализируемого раствора объемом 10.00 мл, прибавляют 2-3 мл аммиачного буферного раствора (pH 10), 15 мл дистиллированной воды, перемешивают содержимое колбы и вносят на кончике шпателя несколько кристаллов эриохрома черного Т.

Перемешивают раствор до полного растворения индикатора и титруют его раствором ЭДТА до перехода окраски анализируемого раствора из винно-красной в голубую. Титрование проводят не менее трех раз, определяя объем раствора ЭДТА $V_1(Na_2H_2Y)$, пошедший на титрование. Результаты титрования записывают в таблицу, аналогичную табл. 26.

2.2. *Определение* Ca^{2+} (при pH 12). Отбирают пипеткой аликвоту анализируемого раствора объемом 10.00 мл в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, прибавляют 2-3 мл раствора NaOH или KOH (до pH 12), разбавляют дистиллированной водой примерно до 25 мл, добавляют несколько кристаллов мурексида. Затем смесь титруют раствором ЭДТА до перехода окраски из розовой в фиолетовую, определяют объем $V_2(Na_2H_2Y)$, пошедший на титрование. Титрование проводят до трех сходящихся результатов, которые записывают в таблицу.

Таблица 26

Титрование раствора, содержащего Ca^{2+} и Mg^{2+}, раствором ЭДТА ($C(Na_2H_2Y)$ = ____)

№ п/п	$V_к$, мл	V_a, мл	$V_1(Na_2H_2Y)$, мл	$V_2(Na_2H_2Y)$, мл	$m(Ca^{2+})$, г	$m(Mg^{2+})$, г
1				–		
2				–		
3				–		
1			–			
2			–			
3			–			

Массу каждого из компонентов анализируемой смеси рассчитывают по формулам:

$$m(\mathrm{Mg^{2+}}) = \frac{C(\mathrm{Na_2H_2}Y)\,[V_1(\mathrm{Na_2H_2}Y) - V_2(\mathrm{Na_2H_2}Y)]}{1000}\,\mathrm{M(Mg^{2+})}\,\frac{V}{V_a}; \qquad (122)$$

$$m(Ca^{2+}) = \frac{C(\mathrm{Na_2H_2}Y)\,V_2(\mathrm{Na_2H_2}Y)}{1000}\,\mathrm{M(Ca^{2+})}\;\frac{V}{V_a}. \qquad (123)$$

Полученные результаты обрабатывают методами математической статистики (см. работу 5).

Работа 17. Определение содержания меди и цинка при совместном присутствии в растворе

Значения констант устойчивости этилендиаминтетраацетатов меди Cu^{2+} и цинка Zn^{2+} не позволяют отдельно оттитровать эти ионы при совместном присутствии в водном растворе:

$\mathrm{Cu^{2+} + H_2}Y^{2-} = \mathrm{Cu}Y^{2-} + 2\mathrm{H^+}$

$\mathrm{Zn^{2+} + H_2}Y^{2-} = \mathrm{Zn}Y^{2-} + 2\mathrm{H^+}$

Метод раздельного комплексонометрического титрования основан на определении суммы Cu^{2+} и Zn^{2+} при pH 6 в присутствии индикатора 4-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР) и на определении только цинка Zn^{2+} в присутствии ПАР в отдельной порции раствора после маскирования меди тиосульфатом натрия ($Na_2S_2O_3$), который избирательно маскирует ион Cu^{2+}, восстанавливая его до Cu^+ и образуя устойчивый растворимый комплекс.

Цель работы – определение массы меди и цинка в водном растворе при совместном присутствии.

Реактивы: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (крист., х. ч.), ЭДТА $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (крист., х. ч.), аммиачный буферный раствор, ацетатный буферный раствор (pH 6.0), $Na_2S_2O_3$ (10 %-й р-р), металлоиндикаторы: хромоген черный, ПАР (0.1 %-й р-р).

Получают у преподавателя задание для построения кривой комплексонометрического титрования раствора меди или цинка. Формулы расчета p*M* приведены в работе 13.

Экспериментальная часть

1. ***Приготовление растворов*** (рабочего раствора ЭДТА и раствора сульфата магния), а также ***стандартизацию раствора*** ЭДТА по сульфату магния выполняют в соответствии с методикой, описанной в работе 13.

2. *Определение массы меди и цинка в водном растворе*

2.1. *Определение суммы* Cu^{2+} *и* Zn^{2+}. Получают исследуемый раствор в мерной колбе вместимостью 100.0 (или 250.0) мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Аликвоту анализируемого раствора объемом 10.00 мл переносят в колбу для титрования вместимостью 100 мл, приливают 20 мл дистиллированной воды, 5 мл ацетатного буферного раствора, вносят 3 капли индикатора (раствор ПАР), перемешивают содержимое колбы и титруют смесь раствором ЭДТА до перехода окраски индикатора из фиолетовой в желтую или зеленовато-желтую.

Титрование проводят до трех сходящихся результатов, определяя по бюретке объем титранта $V_1(Na_2H_2Y)$. Полученные результаты записывают в таблицу, аналогичную табл. 27.

2.2. *Определение* Zn^{2+}. Аликвоту анализируемого раствора объемом 10.00 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, добавляют 10 мл дистиллированной воды, 5 мл ацетатного буферного раствора, 2 мл раствора $Na_2S_2O_3$ и 3 капли раствора ПАР, перемешивают содержимое колбы и титруют смесь раствором ЭДТА до перехода окраски раствора из красной в желтую.

Определяют объем титранта $V_2(Na_2H_2Y)$, пошедший на титрование. Титрование проводят до трех сходящихся результатов, которые записывают в таблицу, аналогичную табл. 27.

Таблица 27

Титрование раствора, содержащего Cu^{2+} и Zn^{2+}, раствором ЭДТА ($C(Na_2H_2Y)$ = ____)

№ п/п	$V_к$, мл	V_a, мл	$V_1(Na_2H_2Y)$, мл	$V_2(Na_2H_2Y)$, мл	$m(Cu^{2+})$, г	$m(Zn^{2+})$, г
1				–		
2				–		
3				–		
1			–			
2			–			
3			–			

Массы Cu^{2+} и Zn^{2+} рассчитывают по формулам:

$$m(Cu^{2+}) = \frac{C(Na_2H_2Y)[V_1(Na_2H_2Y) - V_2(Na_2H_2Y)]}{1000} M(Cu^{2+}) \frac{\bar{V}}{V_a}; \qquad (124)$$

$$m(Zn^{2+}) = \frac{C(Na_2H_2Y)V_2(Na_2H_2Y)}{1000} M(Zn^{2+}) \frac{\bar{V}}{V_a}. \qquad (125)$$

Полученные результаты обрабатывают методами математической статистики (см. работу 5).

Контрольные вопросы

1. На чем основан метод комплексонометрического титрования?

2. Перечислите основные требования, предъявляемые к реакциям, которые используются при комплексонометрическом титровании.

3. Приведите структурную формулу ЭДТА. Какова дентатность ЭДТА?

4. Какова стехиометрия комплексов металлов с ЭДТА?

5. Какие вещества пригодны для стандартизации раствора ЭДТА? Какую среду необходимо создать и поддерживать при стандартизации раствора ЭДТА?

6. Какие факторы влияют на величину скачка комплексонометрического титрования?

7. Назовите способы обнаружения конечной точки титрования. Какие вещества называются металлохромными индикаторами? Приведите примеры.

8. На чем основано действие металлохромного индикатора в комплексонометрии? От каких параметров зависит показатель титрования индикатора?

9. Какое значение имеет pH в комплексонометрическом титровании?

10. Как рассчитывается условная константа устойчивости комплекса металла с ЭДТА при различных значениях pH?

11. Почему комплексонометрическое определение ионов Co^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+} проводят в среде аммиачного буфера?

12. Почему определение катионов с зарядами 3^+ и 4^+ с использованием ЭДТА проводят в кислой среде?

13. В каких условиях проводят титрование ионов кальция раствором ЭДТА?

14. Как проводят комплексонометрическое определение кальция и магния при их совместном присутствии?

15. Объясните сущность прямого, обратного, вытеснительного и косвенного приемов комплексонометрического титрования. В каких случаях применяется каждый из них?

РАЗДЕЛ 7. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

7.1. Краткие теоретические сведения

В титриметрии реакции осаждения играют важную роль, в частности при анализе объектов окружающей среды, особенно водных, а также биологических объектов. В основе метода осадительного титрования лежат реакции образования осадков малорастворимых соединений. К реакциям осаждения предъявляются следующие требования:

– высокая скорость (быстрое образование осадка при добавлении титранта);

– достаточно малая растворимость осадка (для бинарного электролита $K_s^0 \leq 10^{-10}$);

– минимальное соосаждение примесей;

– наличие индикатора, применение которого позволяет фиксировать конечную точку титрования.

Среди методов осадительного титрования наибольшее распространение получил метод аргентометрии, в котором в качестве титранта (осадителя) используют соли серебра Ag^+, и метод меркурометрии, в котором применяют соли ртути (I).

В аргентометрическом титровании основными рабочими (вторичными стандартами) являются растворы нитрата серебра ($AgNO_3$) и тиоцианата калия (KSCN) или аммония (NH_4SCN), в качестве первичного стандарта используется NaCl. Приготовленный раствор $AgNO_3$ хранят в защищенном от света месте или в склянках из темного стекла. Раствор нитрата серебра можно приготовить по точной навеске из перекристаллизованной соли, но поскольку титр раствора изменяется при хранении, то его необходимо время от времени проверять. Точную концентрацию раствора $AgNO_3$ устанавливают по NaCl.

Растворы KSCN и NH_4SCN готовят из перекристаллизованных препаратов, точную концентрацию растворов устанавливают по титрованному раствору $AgNO_3$.

Определение конечной точки титрования основано на образовании окрашенного осадка при использовании осадительных индикаторов, окрашивании раствора или изменении цвета продукта реакции осаждения при использовании адсорбционных индикаторов, таких как эозин или флуоресцеин.

Определение галогенидов методом Мора. При определении галогенидов, например хлоридов, конечную точку титрования находят по образованию красно-коричневого осадка хромата серебра (Ag_2CrO_4).

К титруемому раствору, содержащему хлорид-ионы, добавляют немного хромата калия. При титровании в растворе возможно протекание следующих реакций:

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl\downarrow$$

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4\downarrow$$

Константы растворимости образующихся соединений равны: $K_s^0(AgCl) = 1\cdot10^{-10}$ и $K_s^0\ (Ag_2CrO_4) = 1.1\cdot10^{-12}$. Поскольку растворимость AgCl меньше растворимости Ag_2CrO_4, при добавлении ионов серебра в процессе титрования сначала образуется осадок AgCl, затем более растворимый осадок Ag_2CrO_4; при этом окраска осадка изменяется с белой на красно-коричневую.

Этот метод применяется и для определения бромид-ионов Br^-. Иодид-ионы I^- таким способом определить нельзя, так как результаты сильно искажаются вследствие адсорбции хромат-ионов на поверхности осадка. Кроме того, константа растворимости AgI очень мала ($K_s^0(AgI) = 8.3 \cdot 10^{-17}$), и необходимой в этом случае концентрации хромата, которая должна быть очень высокой, достигнуть практически невозможно.

Метод Мора применим только для титрования в нейтральной или слабощелочной среде (pH 6.5–10.0), в сильнощелочной среде (pH > 10) образуется осадок Ag_2O. В кислой среде (pH < 6.5) хромат серебра Ag_2CrO_4 растворяется, поэтому, если анализируемый раствор имеет кислую реакцию, его нейтрализуют раствором тетрабората натрия ($Na_2B_4O_7$) или гидрокарбоната натрия ($NaHCO_3$), который не должен содержать примесей хлоридов. Другим условием применимости метода Мора является отсутствие в титруемом растворе ионов, образующих осадки с хромат-ионом (например, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}) и с катионом серебра (например, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$), что ограничивает использование метода Мора.

Определение серебра методом Фольгарда. Наиболее широкое применение получил метод Фольгарда (роданометрия). Сущность этого метода заключается в том, что раствор серебра (Ag^+) титруют раствором роданид-ионов SCN^-, в качестве индикатора используют соли железа (III), на-

пример железоаммонийные квасцы ($NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$). Конечную точку титрования определяют по образованию растворимого роданидного комплекса Fe^{3+}, окрашенного в интенсивный красный цвет:

$Ag^+ + SCN^- = AgSCN$

$Fe^{3+} + n\ SCN^- = [Fe(SCN)_n]^{(3-n)+}$

Образование роданида железа происходит в тот момент, когда все серебро оттитровано.

Погрешности титрования

Случайные погрешности связаны с крутизной кривой титрования. Они тем меньше, чем больше концентрация титруемых ионов и меньше растворимость образующегося осадка.

Систематические погрешности (индикаторные ошибки) связаны с несовпадением точки эквивалентности (ТЭ) с конечной точкой титрования (КТТ). Если образуется малорастворимое соединение типа *AB*, то при недотитровании ($f < 1$) ошибка отрицательная, а при перетитровании ($f > 1$) – положительная. Например, в аргентометрии при титровании хлорид-иона

$$\text{ПТ} = f - 1 = \frac{[Ag^+]_{\text{КТТ}} - [Cl^-]_{\text{КТТ}}}{C_{0,Cl^-}} = \frac{[Ag^+]_{\text{КТТ}} - K_{S,AgCl}/[Ag^+]_{\text{КТТ}}}{C_{0,Cl^-}}, \quad (126)$$

где $[Ag^+]_{\text{КТТ}}$, $[Cl^-]_{\text{КТТ}}$ – молярные концентрации титранта и титруемого иона в конечной точке титрования соответственно; C_{0,Cl^-} – начальная молярная концентрация титруемого иона.

Как видно из формулы (126), систематическая погрешность тем меньше, чем больше концентрация титруемого вещества и титранта и чем ближе КТТ к точке эквивалентности.

7.2. Практические работы

Работа 18. Определение содержания хлорид-ионов методом Мора

Метод Мора основан на титровании раствора NaCl раствором $AgNO_3$ в присутствии индикатора K_2CrO_4. Титрование заканчивается в момент перехода окраски суспензии из чисто-желтой в красновато-бурую. Изменение окраски связано с выпадением красного осадка Ag_2CrO_4 вблизи точки эквивалентности (когда практически все хлорид-ионы осаждены в виде AgCl).

Цель работы – определение массы хлорид-ионов в сухой соли NaCl методом Мора.

Реактивы: $AgNO_3$ (крист., х. ч.), NaCl (крист., х. ч.), K_2CrO_4 (5 %-й р-р).

Выполнение работы

Строят кривую титрования раствора NaCl, содержащего хлорид-ион Cl^-, раствором $AgNO_3$. Концентрации растворов NaCl и $AgNO_3$, а также объем титруемого раствора NaCl выбирают по заданию преподавателя. При расчетах кривой титрования считать, что объем раствора при титровании не изменяется.

Кривую титрования рассчитывают по следующим формулам:

– до начала титрования

$$\mathrm{pCl} = -\lg C_{\mathrm{NaCl}}; \qquad (127)$$

– до точки эквивалентности

$$\mathrm{pCl} = -\lg[C_{\mathrm{NaCl}}(1 - f)]; \qquad (128)$$

– в точке эквивалентности

$$\mathrm{pCl} = 1/2\mathrm{p}K_s^0(\mathrm{AgCl}); \qquad (129)$$

– после точки эквивалентности

$$\mathrm{pCl} = \mathrm{p}K_s^0(\mathrm{AgCl}) + \lg[C_{\mathrm{AgNO_3}}(f - 1)], \qquad (130)$$

где $f = C(AgNO_3)\ V(AgNO_3) / (C(NaCl)\ V(NaCl)$ – степень оттитрованности; $K_s^0(\mathrm{AgCl})$ – константа растворимости хлорида серебра.

Результаты расчетов по формулам (127) – (130) заносят в таблицу, аналогичную табл. 28.

Таблица 28

Значения *p*Cl при титровании раствора NaCl раствором $AgNO_3$ (*C*(NaCl) = ___, *V*(NaCl) = ___, *C*($AgNO_3$) =___)

f	pCl	*V*($AgNO_3$), мл	*f*	pCl	*V*($AgNO_3$), мл
0.0			1.001		
0.5			1.01		
0.9			1.1		
0.99			1.5		
0.999			1.9		
1.0			2.0		

По данным табл. 28 строят кривую титрования – зависимость pCl от объема добавленного титранта $V(AgNO_3)$ или от степени оттитрованности f.

Определяют скачок pCl на кривой титрования (с учетом недотитрованности и перетитрованности раствора NaCl на 0.1 %).

Экспериментальная часть

1. *Приготовление растворов*

1.1. *Рабочий раствор нитрата серебра*

Готовят раствор $AgNO_3$ концентрацией 0.05 М, объемом 100 мл по приблизительной навеске (взятой на технических весах), которую рассчитывают по формуле

$$m(AgNO_3) = C(AgNO_3)\,M(AgNO_3)\,\frac{V_{р\text{-}ра}}{1\,000}. \qquad (131)$$

Взвешенная навеска может отличаться от рассчитанной на ±10 %; ее переносят в колбу вместимостью 200–300 мл и растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

1.2. *Первичный стандартный раствор – раствор хлорида натрия*

Рассчитывают навеску стандартного вещества NaCl для приготовления раствора концентрацией 0.0500 М, объемом 100.0 мл по формуле

$$m(NaCl)_{расчет} = C(NaCl)\;\;M(NaCl)\;\;\frac{V_{р\text{-}ра}}{1000}. \qquad (132)$$

Навеску взвешивают на аналитических весах, через воронку количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100.0 мл и растворяют в небольшом объеме воды. Затем раствор в колбе доводят до метки и тщательно перемешивают.

Вычисляют молярную концентрацию приготовленного раствора NaCl:

$$C(NaCl) = \frac{m(NaCl)_{взвеш}}{M(NaCl)\;\;V_к}, \qquad (133)$$

где $V_к$ – объем колбы, л.

2. *Стандартизация раствора нитрата серебра по хлориду натрия*

Раствор $AgNO_3$ наливают в бюретку. В колбу для титрования пипеткой вместимостью 10.00 мл переносят аликвоту стандартного раствора NaCl, добавляют 10–12 капель 5 %-го раствора K_2CrO_4 и титруют раствором $AgNO_3$. При титровании необходимо энергично перемешивать содержимое колбы для установления адсорбционного равновесия. Титрование заканчивают, когда чисто-желтый цвет взмученного в жидкости осадка приобретает от одной капли $AgNO_3$ чуть-чуть красноватый оттенок (начало выпадения Ag_2CrO_4).

Титрование проводят до получения трех сходящихся результатов, которые записывают в таблицу, аналогичную табл. 29.

Таблица 29

Титрование раствора NaCl раствором $AgNO_3$ (C(NaCl) =____)

№ п/п	V(NaCl), мл	V($AgNO_3$), мл	C($AgNO_3$), моль/л	T($AgNO_3/Cl^-$), г/мл	$T_{ср}$($AgNO_3/Cl^-$), г/мл
1					
2					
3					
…					

Молярную концентрацию $AgNO_3$ и титр $AgNO_3$ по хлорид-иону вычисляют по формулам:

$$C(AgNO_3) = \frac{C(NaCl)\ V(NaCl)}{V(AgNO_3)}; \quad (134)$$

$$T(AgNO_3/Cl^-) = \frac{C(AgNO_3)\ M(Cl^-)\ f(Cl^-)}{1000}. \quad (135)$$

Рассчитывают $T_{ср}(AgNO_3/Cl^-)$, полученные значения записывают в таблицу.

3. ***Определение содержания хлорид-ионов в соли***

3.1. *Метод пипетирования*

В качестве исследуемой соли могут быть взяты, например, KCl, NH_4Cl, $CaCl_2$ или $MgCl_2$.

Взвешивают навеску анализируемой соли (примерно 0.1 г) на аналитических весах, затем количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100.0 мл, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают.

В колбу для титрования переносят пипеткой 10.00 мл анализируемого раствора, добавляют 10–12 капель 5 %-го раствора K_2CrO_4 и титруют стандартным раствором $AgNO_3$ до появления осадка красноватого оттенка.

Титруют до трех сходящихся результатов, которые записывают в таблицу, аналогичную табл. 30.

Таблица 30

Определение содержания хлорид-ионов в соли _____ методом Мора ($T(AgNO_3/Cl^-)$ = _____)

№ п/п	$m_н$, г	$V_к$, мл	V_a, мл ($V_{соли}$)	V($AgNO_3$), мл	ω(Cl^-), %
1					
2					
3					

Массовую долю ω (в %) хлорид-ионов в соли рассчитывают по формуле

$$\omega(^{-} = {}_{3}{}^{-} V {}_{3} \frac{V_к}{V_a} \frac{100}{m_н} \quad (136)$$

Полученные результаты обрабатывают методами математической статистики (см. работу 5).

3.2. *Метод отдельных навесок*

Взвешивают на аналитических весах три навески (примерно по 0.015 г каждая) исследуемой соли, переносят их соответственно в три колбы для титрования, растворяют в 15 мл дистиллированной воды, добавляют 10–12 капель 5 %-го раствора K_2CrO_4. Каждый приготовленный раствор титруют раствором $AgNO_3$ до появления осадка красноватого оттенка. Результаты титрования записывают в таблицу, аналогичную табл. 31.

Таблица 31

Определение содержания хлорид-ионов в соли _____ методом Мора ($T(AgNO_3/Cl^-)$ = _____)

№ п/п	$m_н$, г	$V(AgNO_3)$, мл	$\omega(Cl^-)$, %	$\omega(Cl^-)_{ср}$, %
1				
2				
3				

Массовую долю ω (в %) хлорид-ионов в соли (для каждой навески) рассчитывают по формуле (135). Полученные результаты обрабатывают методами математической статистики (см. работу 5).

Работа 19. Определение содержания бромид-ионов методом Фольгарда

Роданометрический метод (метод Фольгарда) определения серебра и галогенидов основан на реакции

$Ag^+ + SCN^- = AgSCN$

Индикатором является ион Fe^{3+}, который образует растворимые, окрашенные в красный цвет комплексные ионы с SCN^- вблизи точки эквивалентности.

Цель работы – определение содержания бромид-иона в сухой соли NaBr методом Фольгарда.

Реактивы: $AgNO_3$ (крист., х. ч.), NaCl (крист., х. ч.), K_2CrO_4 (5 %-й р-р), NH_4SCN (или KSCN) (крист., х. ч.), индикатор $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (10 г квасцов растворяют в 100 мл 6 М раствора HNO_3).

Экспериментальная часть

1. ***Приготовление растворов***

Рабочий раствор нитрата серебра и раствор хлорида натрия (первичный стандартный раствор) готовят по методике, описанной в работе 18.

Рассчитывают навеску для приготовления 250 (или 200) мл 0.05 М раствора NH_4SCN (или KSCN). Навеску NH_4SCN, взятую на технических весах, переносят в коническую колбу и растворяют в 250 (или 200) мл дистиллированной воды.

2. ***Стандартизацию раствора нитрата серебра по хлориду натрия проводят так же, как описано в работе 18.***

3. ***Стандартизация раствора роданида аммония по титрованному раствору нитрата серебра***

Приготовленный раствор роданида аммония наливают в бюретку. В колбу для титрования помещают аликвоту титрованного раствора $AgNO_3$ объемом 10.00 мл, добавляют цилиндром 90 мл дистиллированной воды и 2-3 мл раствора индикатора – раствора железоаммонийных квасцов. Титруют смесь раствором роданида аммония при энергичном перемешивании раствора до появления неисчезающей красноватой окраски. Титрование проводят до трех сходящихся результатов, которые записывают в таблицу.

Молярную концентрацию раствора NH_4SCN рассчитывают по формуле

$$C(\mathrm{NH_4SCH}) = \frac{C(\mathrm{AgNO_3})\,V(\mathrm{AgNO_3})}{V(\mathrm{NH_4SCN})_{\text{ср}}}. \qquad (137)$$

4. ***Определение содержания бромид-ионов в соли NaBr***

Взвешивают навеску NaBr (примерно 0.5 г) на аналитических весах, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100.0 мл, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят объем раствора до метки и перемешивают.

В колбу для титрования переносят пипеткой 10.00 мл приготовленного раствора NaBr, приливают из бюретки заведомый избыток (20.00 мл) стандартного раствора $AgNO_3$. После этого, не отфильтровывая образовавшийся осадок AgBr, непрореагировавшую часть $AgNO_3$ оттитровывают

раствором NH_4SCN, как описано в п. 3. Титруют до трех сходящихся результатов, которые записывают в таблицу, аналогичную табл. 32.

Таблица 32

Определение содержания бромид-ионов в NaBr методом Фольгарда ($C(AgNO_3)$ = _____, $C(NH_4SCN)$ = _____)

№ п/п	$m_н$, г	V(NaBr), мл	$V(AgNO_3)$, мл	$V(NH_4SCN)$, мл	$\omega(Br^-)$, %
1					
2					
3					

Массовую долю ω (в %) бромид-ионов рассчитывают по формуле

$$\omega(Br^-) = [C(AgNO_3)V(AgNO_3) - C(NH_4SCN)V(NH_4SCN)]\,M(Br^-)\,\frac{V_к}{V_a}\,\frac{100}{m_н}. \quad (138)$$

Полученные результаты обрабатывают методами математической статистики (см. работу 5).

Контрольные вопросы

1. Назовите требования, предъявляемые к реакциям в осадительном титровании.

2. Какие из перечисленных веществ являются стандартными при стандартизации раствора $AgNO_3$: LiCl, NaCl или $MgCl_2 \cdot 6H_2O$?

3. Как проводится стандартизация рабочих растворов в аргентометрии?

4. В каких случаях кривая осадительного титрования симметрична, а в каких асимметрична относительно точки эквивалентности?

5. Чем определяется величина скачка титрования?

6. В чем заключается сущность метода Мора?

7. Объясните действие индикатора при использовании метода Мора. Почему этот метод не применяется в кислой и сильнощелочной средах?

8. Можно ли выполнять аргентометрическое определение по методу Мора хлорид-, бромид- и йодид-ионов? Ответ поясните.

9. На чем основан метод Фольгарда?

10. Назовите способы обнаружения конечной точки осадительного титрования.

11. На чем основано применение адсорбционных индикаторов в методе осадительного титрования?

12. Какое влияние и почему кислотность среды оказывает на осадительное титрование с адсорбционными индикаторами?

13. Объясните возможность титрования галогенидов при их совместном присутствии в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев, В.Н. Количественный анализ / В.Н. Алексеев. – М. : Химия, 1973.

2. Аналитическая химия : лабораторный практикум / под ред. В.П. Васильева. – М. : Дрофа, 2004.

3. Аналитическая химия. Проблемы и подходы : в 2 т : пер. с англ. / под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. – М. : Мир : АСТ, 2004.

4. Васильев, В.П. Аналитическая химия : в 2 кн. / В.П. Васильев. – М. : Дрофа, 2002.

5. Дерффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель. – М. : Мир, 1994.

6. Дорохова, Е.Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. – М. : Мир, 2001.

7. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М. : Химия, 1980.

8. Основы аналитической химии : в 2 кн. / под ред. Ю.А. Золотова. – М. : Высш. шк., 1996.

9. Основы аналитической химии : задачи и вопросы : учеб. пособие для вузов / под ред. Ю.А. Золотова. – М. : Высш. шк., 2002.

10. Основы аналитической химии : практ. руководство / под ред. Ю.А. Золотова. – М. : Высш. шк., 2001.

11. Отто, М. Современные методы аналитической химии : в 2 т. / М. Отто. – М. : Техносфера, 2003.

12. Систематические и случайные погрешности химического анализа / под ред. М.С. Черновьянц. – М. : Академкнига, 2004.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Численные значения *Q*-критерия

Число степеней свободы *f* = *n* – 1	**Доверительная вероятность *P***		
	0.90	**0.95**	**0.99**
2	0.89	0.94	0.99
3	0.68	0.77	0.89
4	0.56	0.64	0.76
5	0.48	0.56	0.70
6	0.43	0.51	0.64
7	0.40	0.48	0.58
8	0.37	0.46	0.53
9	0.34	0.44	0.48

Таблица 2

Значения *t*-коэффициента (коэффициента Стьюдента) для различной доверительной вероятности и различного числа степеней свободы

Число степеней свободы *f* = *n* – 1	**Доверительная вероятность *P***			
	0.90	**0.95**	**0.99**	**0.999**
1	6.31	12.7	63.66	63.6
2	2.92	4.30	9.93	31.6
3	2.35	3.18	5.84	12.9
4	2.13	2.78	4.60	8.61
5	2.02	2.57	4.03	6.86
6	1.94	2.45	3.71	5.96
7	1.90	2.37	3.50	5.41
8	1.86	2.31	3.36	5.04
9	1.83	2.26	3.25	4.78
10	1.81	2.23	3.17	4.59
11	1.80	2.20	3.11	4.44
12	1.78	2.18	3.06	4.32
13	1.77	2.16	3.01	4.22
14	1.76	2.15	2.98	4.14
15	1.75	2.13	2.95	4.07
20	1.73	2.09	2.85	3.85
30	1.70	2.04	2.75	3.65
40	1.68	2.02	2.70	3.55
60	1.67	2.00	2.66	3.46
∞	1.66	1.96	2.58	3.29

Таблица 3

F-критерий при вероятности *P* = 0.95

f_1	F_2								
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**12**	**24**	∞
1	164.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	244.9	249.0	254.3
2	18.5	19.2	19.2	19.3	19.3	19.3	19.4	19.5	19.5
3	10.1	9.6	9.3	9.1	9.0	8.9	8.7	8.6	8.5
4	7.7	6.9	6.6	6.4	6.3	6.2	5.9	5.8	5.6
5	6.6	5.8	5.4	5.2	5.1	5.0	4.7	4.5	4.4
6	6.0	5.1	4.8	4.5	4.4	4.3	4.0	3.8	3.7
7	5.6	4.7	4.4	4.1	4.0	3.9	3.6	3.4	3.2
8	5.3	4.5	4.1	3.8	3.7	3.6	3.3	3.1	2.9
9	5.1	4.3	3.9	3.6	3.5	3.4	3.1	2.9	2.7
10	5.0	4.1	3.7	3.5	3.3	3.2	2.9	2.7	2.5
11	4.8	4.0	3.6	3.4	3.2	3.1	2.8	2.6	2.4
12	4.8	3.9	3.5	3.3	3.1	3.0	2.7	2.5	2.3
13	4.7	3.8	3.4	3.2	3.0	2.9	2.6	2.4	2.2
14	4.6	3.7	3.3	3.1	3.0	2.9	2.5	2.3	2.1
15	4.5	3.7	3.3	3.1	2.9	2.8	2.5	2.3	2.1
16	4.5	3.6	3.2	3.0	2.9	2.7	2.4	2.2	2.0
17	4.5	3.6	3.2	3.0	2.8	2.7	2.4	2.2	2.0
18	4.4	3.6	3.2	2.9	2.8	2.7	2.3	2.1	1.9
19	4.4	3.5	3.1	2.9	2.7	2.6	2.3	2.1	1.9
20	4.4	3.5	3.1	2.9	2.7	2.6	2.3	2.1	1.8
∞	3.8	3.0	2.6	2.4	2.2	2.1	1.8	1.5	1.0

Таблица 4

Мольные доли Y^{4-} в растворе ЭДТА при различных значениях pH

pH	α_Y	**pH**	α_Y
1.0	$2.1\cdot10^{-18}$	7.0	$4.8\cdot10^{-4}$
2.0	$3.7\cdot10^{-14}$	8.0	$5.4\cdot10^{-3}$
3.0	$2.5\cdot10^{-11}$	9.0	$5.2\cdot10^{-2}$
4.0	$3.6\cdot10^{-9}$	10.0	$3.5\cdot10^{-1}$
5.0	$2.5\cdot10^{-7}$	11.0	$8.5\cdot10^{-1}$
6.0	$2.2\cdot10^{-5}$	12.0	$9.8\cdot10^{-1}$

Таблица 5

Константы устойчивости комплексов некоторых металлов с ЭДТА (*I* = 0.1 при 25 °C)

Катион	β_{MY}	**Катион**	β_{MY}
Mg^{2+}	$4.9\cdot10^{8}$	Cu^{2+}	$6.3\cdot10^{18}$
Ca^{2+}	$5.0\cdot10^{10}$	Zn^{2+}	$3.2\cdot10^{16}$
Ba^{2+}	$5.8\cdot10^{7}$	Cd^{2+}	$2.9\cdot10^{16}$
Pb^{2+}	$2.5\cdot10^{18}$	Hg^{2+}	$6.3\cdot10^{21}$
Fe^{2+}	$2.1\cdot10^{14}$	Co^{3+}	$4.0\cdot10^{40}$
Co^{2+}	$2.0\cdot10^{16}$	Al^{3+}	$1.3\cdot10^{16}$
Ni^{2+}	$4.2\cdot10^{18}$	Fe^{3+}	$1.3\cdot10^{25}$

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции ОК 005-93,
соответствует коду 95 3000

Издательство МГТУ. 183010 Мурманск, Спортивная, 13.
Сдано в набор 25.08.2006. Подписано в печать 30.09.2008. Формат $60\times84^{1}/_{16}$
Бум. типографская. Усл. печ. л. 7,21. Уч.-изд. л. 5,64. Заказ 439. Тираж 300 экз.

С.Р. Деркач

ПРАКТИКУМ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЧАСТЬ I. КЛАССИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА