

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания
к лабораторным работам

По дисциплине: Б1.О.03.01.03 Аналитическая химия

указывается цикл (раздел) ОП, к которому относится дисциплина, название дисциплины

для направления подготовки (специальности) 04.03.01 Химия

код и наименование направления подготовки (специальности)

Неорганическая химия и химия координационных соединений

наименование профиля /специализаций/образовательной программы

Квалификация выпускника, уровень подготовки бакалавр

(указывается квалификация (степень) выпускника в соответствии с ФГОС ВО)

Форма обучения: очная

Кафедра - разработчик: Химия

название кафедры - разработчика рабочей программы

Составитель - Деркач Светлана Ростиславовна, доктор химических наук, профессор

Методические указания рассмотрены и одобрены на заседании кафедры химии, протокол № _____ от _____.

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия является одной из тех естественнонаучных дисциплин, которые активно развиваются в последние десятилетия. Значительно возросло число аналитических методов, степень их сложности и масштабы использования. Несомненно, благодаря современной аналитической химии с ее многочисленными высокочувствительными и селективными методами возникли эффективные системы контроля качества на производстве, в сферах здравоохранения и охраны окружающей среды. Одним из определений современной аналитической химии может служить следующее.

- *Аналитическая химия* – это научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, средства и общую методологию получения информации о составе веществ и, в некоторой степени, химического строения 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; количественного – определить их содержание (концентрацию). В условиях стремительного развития новейших методов количественного анализа по-прежнему остаются значимыми классические химические методы – титриметрические и гравиметрические.

Аналитическая химия – наука экспериментальная. Химик-аналитик должен владеть техникой эксперимента и теоретическими знаниями в объеме, необходимом для того, чтобы осмысленно пользоваться разработанными

методиками и получать с их помощью точные результаты. При изучении аналитической химии студент университета должен освоить не только работу на приборе, но и ясно понимать, достаточны ли его характеристики для решения данной конкретной задачи. Практическая работа в аналитической лаборатории учит студента самостоятельно думать и самостоятельно действовать, искать компромисс между точностью анализа и затратами времени и средств на его выполнение при поиске оптимального пути решения проблемы с применением всех своих теоретических знаний. Это особенно важно в условиях быстрого развития новых аналитических методов.

Практикум по классическим методам количественного анализа (часть I) разработан в соответствии с типовой программой аналитической химии для классических университетов, предназначен для студентов, обучающихся по специальности 011000 – Химия. Практикум включает лабораторные работы с использованием классических методов химического количественного анализа. Каждый раздел содержит краткую теоретическую часть, несколько лабораторных работ, руководство по обработке результатов анализа методами математической статистики и контрольные вопросы по теме. Особое внимание уделено вопросам 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 рецензентам: М.А. Сакварелидзе зав. кафедрой естественнонаучных дисциплин Московского кино-видео института Филиала Санкт-Петербургского государственного университета кино и телевидения и О.Л. Лобачевой доценту кафедры общей и физической химии Санкт-Петербургского государственного горного института (технический университет)

Автор благодарит сотрудников кафедры химии ФГОУВПО «Мурманский государственный технический университет» Н.Н. Сухую и Э.Л. Величко за помощь в апробации ряда лабораторных работ.

1. КАЧЕСТВО АНАЛИЗА. Общие понятия и определения

1.1. ОБЩАЯ СХЕМА ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Схема процесса химического анализа включает в себя следующие этапы:

- общая постановка задачи
- постановка конкретной аналитической задачи
- выбор метода (методики)
- пробоотбор
- пробоподготовка
- измерение
- обработка результатов
- ВЫВОДЫ
- отчет.

На всех этапах анализа необходимо обеспечивать качество их выполнения, с тем, чтобы гарантировать получение высококачественных результатов. То, что называется *обеспечением качества*, включает все действия, предпринимаемые для правильного планирования химического анализа. Приведем несколько официальных 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)

После постановки общей задачи и конкретной аналитической задачи необходимо выбрать метод и методику анализа. В соответствии с рекомендациями Международной организации по стандартизации (ISO) и Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК):

Метод анализа – совокупность принципов, положенных в основу анализа вещества. Принцип анализа определяется в свою очередь законами при-

роды, 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.

Для решения поставленной задачи необходимо выбрать подходящий метод (методику) с учетом аналитических характеристик метода, которые описывают качество получаемых результатов. К ним относятся:

Чувствительность – характеризуется коэффициентом чувствительности, который есть мера степени 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 на величину в k раз большую стандартного отклонения фонового значения (как правило, $k = 3$). Если сигнал выше сигнала, соответствующего пределу обнаружения, то это свидетельствует о наличии определяемого вещества;

Нижняя граница определяемых содержаний – минимальное содержание вещества в анализируемой пробе, определяемое с помощью данного метода, значение которого удовлетворяет необходимым требованиям точности. Нижняя граница определяемых содержаний всегда выше, чем предел обнаружения;

Селективность – характеризует возможность обнаружения или определения нужных 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. В рамках обеспечения качества анализа необходимо минимизировать погрешности. Рассмотрим некоторые понятия, связанные с погрешностями в химическом анализе.

1.3. ПОГРЕШНОСТИ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Различают три типа погрешностей: грубые, случайные и систематические. **Грубые погрешности** возникают в результате серьезных отклонений от стандартных условий эксперимента. Необходимо избегать грубых погрешностей.

Случайная погрешность – составляющая погрешности измерения, которая в процессе повторных измерений одной и той же величины изменяется непредсказуемым образом.

Систематическая погрешность - составляющая погрешности измерения, которая в процессе повторных измерений одной и той же величины остается постоянной или изменяется предсказуемым образом.

Таблица 1. Сводка важнейших характеристик случайных и систематических погрешностей [1]

Случайные (недетерминированные) погрешности

1. Источник – неопределенность результатов (персонального, инструментального или методического происхождения)
2. Не устранимы, но могут быть уменьшены в результате аккуратности в работе
3. Проявляются как разброс данных относительно среднего
4. Определяют воспроизводимость
5. Количественно оцениваются характеристиками воспроизводимости (например, стандартным отклонением)

Систематические (детерминированные) погрешности

1. Источник – смещение результатов (персонального, инструментального или методического происхождения)
2. В принципе могут быть выявлены и уменьшены (или полностью устранены)
3. Проявляются как расхождение между средним и истинным значениями^a
4. Определяют правильность
5. Количественно оцениваются как разность между средним и истинным значениями

^a – Если случайная погрешность не настолько велика, чтобы маскировать систематическую погрешность.

Воспроизводимость – близость друг к другу 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) – значение, являющееся подлинной характеристикой данной величины в тех условиях, в которых эта величина рассматривается.

Наиболее важными характеристиками качества аналитической методики являются 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 ряд терминов, характеризующих методику с точки зрения ее назначения или официального статуса.

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

Стандартная общепринятая методика – методика, разработанная официальной организацией (например, Международной организацией по стандартизации (ISO)), с использованием межлабораторной проверки. Характеристики правильности и воспроизводимости таких методик надежно установлены.

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

Экспрессная методика – методика для быстрого анализа большого числа 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 лабораторного практикума, как правило, студенты имеют дело с гомогенными образцами, чаще всего с водными растворами. Поэтому они часто недооценивают важность стадии пробоотбора. В действительности пробоотбор является ключевым звеном аналитической методики, определяющим достоверность полученных результатов.

При анализе твердых материалов проба должна быть представительной, т.е. ее состав и свойства должны быть идентичны составу и свойствам исследуемого объекта. Размер пробы зависит от требуемой точности анализа, степени неоднородности и размера частиц твердого материала. Иногда для обеспечения представительности требуются пробы массой несколько килограммов и более. Такую большую пробу необходимо измельчить, просеять и гомогенизировать и затем сократить ее до меньших размеров, подходящих для лабораторных исследований.

Жидкости и газы, как правило, достаточно однородны, могут быть легко гомогенизированы, их пробы обычно невелики. Но взаимодействие между пробой и стенками контейнера может изменить состав пробы (в результате адсорбции). Поэтому стенки контейнера для хранения проб необходимо предварительно обработать таким образом, чтобы исключить эту возможность. В любом случае должно быть полностью исключено загрязнение пробы со стороны устройств для пробоотбора и сосудов для хранения проб.

Пробоподготовка включает в себя несколько задач. Одна из них – перевод пробы в состояние, требуемое для выбранной методики. Другая задача – подготовить пробу таким образом, чтобы содержание определяемого компонента соответствовало диапазону оптимальному для выбранной методики. Для твердых проб часто требуется их перевод в жидкое состояние с помощью простого растворения. При анализе жидких образцов это обычно достигается разбавлением или, наоборот, концентрированием следовых компонентов. Мешающее влияние посторонних компонентов устраняется добавлением необходимых 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 этих данных.

Гипотетическое множество всех мыслимых результатов от $-\infty$ до $+\infty$, которые может получить случайная величина в результате повторения химиком-аналитиком 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) из результатов значительно отличается от остальных. Прежде всего, необходимо выяснить следует или нет исключить такие выпадающие результаты (**промахи**) из рассмотрения перед последующей обработкой данных методами математической статистики. Наиболее распространенный метод выявления промахов – оценка **Q-критерия (Q-тест Диксона)**. Вычисляют экспериментальное значение

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{|\text{предполагаемый} \cdot \text{промах} - \text{ближайший} \cdot \text{соседний} \cdot \text{результат}|}{\text{размах} \cdot \text{выборки}} \quad (1)$$

Полученное значение сравнивают с критической величиной $Q_{\text{табл}}$, зависящей от выбранной доверительной вероятности (например, $P = 95\%$) и объема выборки n , приведенной в соответствующих таблицах (таблица 1, приложение). 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 получена серия из четырех параллельных значений объемов титранта (мл), отличающиеся друг от друга вследствие

погрешностей, неизбежно возникающих в ходе любой измерительной процедуры

20.85; 20.80; 20.95; **21.35**

Последний результат вызывает сомнения. Рассчитанное значение $Q_{\text{эксп}} = 0.73$ меньше соответствующей критической величины $Q_{\text{табл}} = 0.77$ для $n = 4$ и доверительной вероятности 0.95 (таблица 1, приложение); поэтому подозрительное значение следует оставить.

1.5.2. Расчет доверительного интервала

Далее, при обработке экспериментальных данных рассчитывают следующие характеристики выборочной совокупности:

среднее арифметическое для выборки из n параллельных результатов

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

стандартное отклонение

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

относительное стандартное отклонение

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

дисперсия

$$V = s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (5)$$

Здесь n – число результатов. В уравнениях (3, 5) величина $(n - 1)$ называется числом степеней свободы и в общем случае обозначается как f (*freedom*).

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

Затем обычно определяют величину **доверительного интервала** измеряемой (случайной) величины при заданной доверительной вероятности P . В

этом интервале (с соответствующей доверительной вероятностью) находится среднее значение, при отсутствии систематической погрешности равное истинному значению μ . Иными словами **доверительной вероятностью** $P = (1 - \alpha)$ называют вероятность того, что (случайный) доверительный интервал содержит истинное значение μ 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

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

где μ - математическое ожидание (генеральное среднее – теоретическое значение среднего 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 $f = n - 1$; s – стандартное отклонение величины x ; n – число независимых значений. Значения t -коэффициента приведены в приложении, таблица 2. Граничные значения доверительного интервала называются **доверительными пределами**.

Если известно истинное значение μ 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-}) получены следующие результаты C , 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 показывает, что промахи отсутствуют. Вычисляем среднее и стандартное отклонение по формулам (2) и (3), соответственно.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{6.08 + 6.13 + 6.03 + 6.18 + 6.11}{5} = 6.11 \text{ мг/л}$$

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

При доверительной вероятности $P = 0.95$ и числе степеней свободы $f = 4$ значение t -коэффициента составляет $t_{P,f} = 2.78$ (таблица 2, приложение).

Рассчитываем вероятную **погрешность** δ

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

Окончательный результат получаем по уравнению (6) в виде доверительного интервала

$$\mu = (6.11 \pm 0.07) \text{ мг/л}$$

При оформлении окончательного результата необходимо придерживаться следующего правила:

Погрешность δ должна иметь одну (иногда две) значащие цифры, 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 практике химического анализа нередко возникает необходимость сравнения двух (или нескольких) результатов, полученных разными методами в разных лабораториях разными аналитиками. Иными словами возникает задача сравнить два средних результата и установить является ли разница между ними статистически значимой.

Перед сравнением двух средних необходимо провести сравнение двух дисперсий соответствующих выборок. Сравнение двух дисперсий проводят с помощью F -критерия. Для этого вычисляют соотношение

$$F_{\text{эксн}} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (8)$$

где V_1 – большая 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 $f_2 = n_2 - 1$; $F_{\text{эксн}} > 1$.

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

Если расхождение между дисперсиями незначимо, то можно сравнивать средние арифметические \bar{x}_1 и \bar{x}_2 двух выборок. Вначале находят средневзвешенную дисперсию

$$\bar{V} = \frac{(n_1 - 1)V_1 + (n_2 - 1)V_2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (9)$$

Затем рассчитывают значение $t_{эксн}$

$$t_{эксн} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\bar{V}}} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad (10)$$

Значение $t_{эксн}$ сравнивают с табличным значением коэффициента Стьюдента $t_{табл}$ для заданной доверительной вероятности (обычно $P = 0.95$) и числа степеней свободы $f = n_1 + n_2 - 2$. Если $t_{эксн} > t_{табл}$, то различия между двумя средними статистически значимы и две выборки объединять нельзя. Если $t_{эксн} < t_{табл}$, 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 их можно использовать для расчета среднего арифметического \bar{x} , стандартного отклонения s и дисперсии V объединенной выборки.

Пример. Массовую долю меди в минерале определили двумя титриметрическими методами. Методом иодометрического титрования получили следующие результаты $\alpha(Cu)$, %: 28.10; 28.00; 27.75. Методом комплексонометрического титрования получены результаты $\alpha(Cu)$, %: 27.90; 27.81; 27.65. Значимо ли различаются результаты сравниваемых методов? Можно ли объединить выборки?

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

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

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

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

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

Сравниваем дисперсии двух выборок, полученных разными методами, по F -критерию по формуле (8)

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

Табличное значение (при $f_1 = 2$, $f_2 = 2$ и $P = 0.95$) равно $F_{\text{табл}} = 19.2$ (приложение, таблица 3). Так как $F_{\text{эксн}} < F_{\text{табл}}$, то расхождение между дисперсиями незначимо.

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

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

Величина $t_{\text{эксн}}$ по формуле (10) равна

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

Табличное значение (при $f = f_1 + f_2 = 4$ и $P = 0.95$) равно $t_{\text{табл}} = 2.78$ (приложение, таблица 2). Поскольку $t_{\text{эксн}} < t_{\text{табл}}$, то нет значимой разницы между средними значениями двух выборок, поэтому их можно объединить в одну выборку.

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

Стандартное отклонение для объединенной выборки рассчитываем по формуле (4), получаем $s = 0.0274$. При $P = 0.95$ и $f = 5$ $t_{\text{табл}} = 2.57$ (приложение, таблица 2) погрешность по формуле (7) равна

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

Результат химического анализа можно представить в виде доверительного интервала $\omega(\text{Cu}) = (27.87 \pm 0.03)\%$

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 (\bar{x}) и его доверительных границ $(\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}})$ для заданной вероятности (например, 0.95). Такой способ расчета предполагает нормальный закон распределения экспериментальных данных (или t-распределение в случае выборочной совокупности, когда $n < 20$). Предварительно перед расчетом среднего и доверительных границ необходимо выявить все промахи и исключить их из расчета.

Менее удовлетворительным, но достаточно распространенным способом характеризовать 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 4 значащие цифры. Величина $1.537 \cdot 10^3$ также содержит 4 значащие цифры. И, например, величины – 0.001075; 0.01075; 0.1075; 1,075; 10.75; 107.5; 1075; $1.075 \cdot 10^{-3}$; $10.75 \cdot 10^{-2}$ – тоже содержат по 4 значащие цифры. Таким образом:

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

- все нули между ненулевыми цифрами являются значащими.

Что касается нулей в конце записи числа, то они могут быть как значащими, так и незначащими. Величина $1.750 \cdot 10^3$ содержит 4 значащие цифры. Если результат записан как 1750, то в этом случае ситуация неоднозначна, поскольку нельзя сказать, представляет ли собой эта запись величину $1.75 \cdot 10^3$ (3 значащие цифры) или $1.750 \cdot 10^3$ (4 значащие цифры). Для того, чтобы избежать неопределенности, необходимо использовать экспоненциальную форму записи числа.

Рассмотрим, в качестве примера, как правильно записать объем мерной колбы. Пусть номинальный объем колбы равен двум литрам; в этом случае погрешность, как правило, составляет ± 0.5 мл. Правильная форма записи

объема $2.0 \cdot 10^3$ мл, которая показывает, что объем известен до нескольких десятых миллилитра. Таким образом:

- заключительные нули значимы, только если они находятся после десятичной запятой;
- везде, где это возможно, следует представлять результат в виде величины, содержащей необходимое число значащих цифр, умноженной на степень десяти.

Необходимо обратить внимание на следующее. 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» эта запись указывает лишь первую неопределенную цифру, но не величину этой неопределенности. Чтобы указать эту 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. Рассчитать молярную массу Na_2O . Атомные массы элементов равны: Na 22.989768; O 15.9994.

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

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. Рассчитать молярную концентрацию 60% раствора H_2SO_4 , имеющего плотность 1.500 г/мл.

$$C_m = 1.500 \cdot 10^3 \cdot 0.60 / 98.079 = 9.18 \text{ моль/л}$$

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

Пример. Рассчитать значение рН для раствора $1.5 \cdot 10^{-2}$ М H_2SO_4 .

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

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

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

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

1.5.5. Распространение погрешностей

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

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

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

В частном случае дисперсия суммы (разности) нескольких величин может быть рассчитана следующим образом

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

Дисперсия произведения (частного) нескольких величин

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

Соответственно стандартное отклонение суммы (разности)

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

И относительное стандартное отклонение произведения (частного)

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

Таблица 2. Распространение погрешностей (суммирование погрешностей)

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

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

Масса соляной кислоты в анализируемом растворе рассчитывается по формуле

$$m(HCl) = C(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot M(HCl) = 0.1048 \cdot 22.52 \cdot 10^{-3} \cdot 36.46 = 0.08605g$$

Относительное стандартное отклонение (относительная погрешность) полученного результата (в соответствии с таблицей 2) равна

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

Обычно принимают величины абсолютных стандартных отклонений равными

- $s_C = \pm 0.0002 M$ при установлении молярной концентрации
- $s_V = \pm 0.02 \text{ мл}$ 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 равно

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

Таким образом, неопределенность результата содержится в четвертой десятичной цифре. Студенту следует записать значение массы соляной кислоты как

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

Если титруют аликвоту, масса кислоты рассчитывается по формуле

$$m = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{HCl}) \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_a}$$

где V_{κ} , V_a – объемы колбы и аликвоты, соответственно.

Относительное стандартное отклонение (относительная погрешность) полученного результата равна

$$\frac{s_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{s_C}{C}\right)^2 + \left(\frac{s_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{s_{\kappa}}{V_{\kappa}}\right)^2 + \left(\frac{s_a}{V_a}\right)^2}$$

Пусть раствор соляной кислоты приготовлен в колбе объемом 100.0 мл, а объем аликвоты (пипетки) для титрования равен 20.00 мл. В этом случае обычно принимают

- $s_{\kappa} = \pm 0.05 \text{ мл}$
- $s_a = \pm 0.03 \text{ мл}$.

Подставив эти значения в формулу, получим

$$\frac{s_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{2 \cdot 10^{-4}}{0.1048}\right)^2 + \left(\frac{0.02}{22.52}\right)^2 + \left(\frac{0.05}{100.0}\right)^2 + \left(\frac{0.03}{20.00}\right)^2} = 2.6 \cdot 10^{-3}$$

Абсолютное стандартное отклонение (абсолютная погрешность) результата

$$s_m = 2.6 \cdot 10^{-3} \cdot 0.08605 = 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ г}$$

Окончательный результат определения массы соляной кислоты

$$m(\text{HCl}) = (0.0860 \pm 0.0003) \text{ г}$$

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

Таблица 3. Абсолютные погрешности

Параметр	Номинальная величина	Абсолютная погрешность
Объем мерной колбы V_k , мл	100.0	$s_k = \pm 0.05$ мл
	200.0	$s_k = \pm 0.2$ мл
	1000.0	$s_k = \pm 0.4$ мл
Объем пипетки V_n , мл	10.00	$s_a = \pm 0.01$ мл
	20.00	$s_a = \pm 0.03$ мл
Объем, измеренный с помощью бюретки на 25 мл, V , мл	до 25.00	$s_V = \pm 0.02$ мл
Концентрация растворов 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

1.6. Контрольные вопросы

2. Какие этапы включает в себя общая схема химического анализа?
3. Что включает в себя понятие «обеспечение качества» анализа?
4. Дайте определение метода и методики анализа. Перечислите аналитические характеристики метода.
5. Что такое результат единичного определения и результат анализа? Почему единичный результат не может быть принят за результат анализа?
6. Что такое параллельные определения?

7. Дайте определение погрешности результата. Что называется абсолютной и относительной погрешностью?
8. Что называется генеральной совокупностью, выборочной совокупностью?
9. Как классифицируются погрешности по происхождению? Чем различаются случайная и систематическая погрешности?
10. Дайте определения среднего арифметического.
11. Поясните значение термина «воспроизводимость». Какие критерии используются для оценки воспроизводимости?
12. Дайте определения размаха варьирования, стандартного отклонения, относительного стандартного отклонения, дисперсии.
13. Поясните значение термина «правильность».
14. Что такое доверительный интервал и доверительные границы. Как выражается доверительный интервал при разной доверительной вероятности для выборочной совокупности?
15. Как можно определить выпадающий результат (промах)?
16. Что такое объединенная выборка по воспроизводимости? Укажите порядок при рассмотрении возможности объединения двух выборок.
17. Объясните 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 использован ферментативно-фотометрический метод, основанный на превращении глюкозы в глюконовую кислоту и пероксид водорода под действием фермента глюкозооксидазы. В результате пяти параллельных определений получены следующие значения (*моль/л*): 5.40; 5.35; 5.60; 5.45; 5.50. Рассчитайте: а) выборочное среднее арифметическое и выборочное стандартное отклонение; б) доверительный интервал для среднего содержания глюкозы с 0.90 и 0.95 доверительной вероятностью.
20. Для пяти параллельных титрований получены следующие значения объемов титранта (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 при доверительной вероятности 0.90 и 0.95.

21. В десяти случайно выбранных пробах крови определили содержание креатинина ферментативно-фотометрическим методом (ФФ) и методом ион-парной ВЭЖХ. Получили следующие результаты

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 обеих методик?

22. При спектрофотометрическом определении железа получена следующая серия параллельных значений оптической плотности: 0.390; 0.380; 0.385; 0.381; 0.379. Для данной серии данных найдите: а) среднее; б) стандартное отклонение; в) относительное стандартное отклонение (%); г) абсолютную и относительную (в тысячных долях) погрешность в предположения. Что истинное значение оптической плотности равно 0.370.

23. Выполните предлагаемые вычисления, представьте результат с необходимым числом значащих цифр.

а) Рассчитайте молярную концентрацию 37% (*масс.*) раствора HCl (мол. масса 36.441 *г/моль*) с 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 105.9887 *г/моль*), полученного растворением 5.3870 *г* вещества в мерной колбе объемом 1000.0 *мл*. Примите, 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 $(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} M HCl$.

2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.

ГРАВИМЕТРИЯ

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

К классическим химическим методам анализа относятся гравиметрические и титриметрические методы. Успешное освоение этих методов анализа предполагает владение химическими основами аналитической химии, которые базируются на закономерностях химических реакций. В химических методах анализа используются реакции комплексообразования, осаждения, кислотно-основного и окислительно-восстановительного взаимодействия. Критериями пригодности химической реакции как основы аналитического метода являются полнота протекания и высокая скорость. При описании основ этих методов наиболее важны равновесия в гомогенных и гетерогенных системах, условия равновесия. Подробное рассмотрение этих вопросов выходит за рамки данного практикума. Для детального ознакомления с соответствующими вопросами необходимо использовать учебники и учебные пособия по аналитической химии.

С точки зрения специфики процедуры градуировки и использования стандартных образцов в химическом анализе все методы анализа подразделяются на три класса – расчетные, относительные и сравнительные методы. Гравиметрический и титриметрический методы анализа относятся к расчетным методам.

Расчетный (абсолютный) метод – это метод, в котором конечный результат находят из результатов измерений (таких величин, как масса образца, объем раствора титранта, масса осадка), полученных в процессе анализа, путем вычислений, основанных на фундаментальных физических или химических законах.

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

2.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

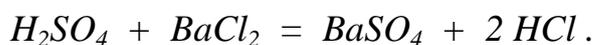
Гравиметрическим методом анализа называется метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого компонента пробы, выделенного либо в элементном виде, либо в виде соединения определенного состава. Гравиметрические методы подразделяют

на две группы – методы отгонки и методы осаждения. Наибольшее распространение получили методы осаждения.

В гравиметрии (метод осаждения) определяемое вещество (в большинстве случаев ион) осаждают в виде малорастворимого соединения определенной стехиометрии. После выделения и высушивания (прокаливания) осадок взвешивают на аналитических весах и по его массе и известной стехиометрии находят количество определяемого компонента.

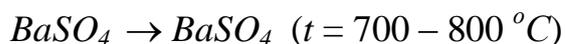
Гравиметрические методы чрезвычайно точны. На аналитических весах можно взвесить вещества с высокой степенью точности и определить массу (в граммах) до пятой цифры после запятой. Относительная погрешность метода составляет 0.2 - 0.1% и менее. К основным недостаткам метода относятся трудоемкость и длительность.

Точность (правильность и воспроизводимость) гравиметрического метода зависит от условий осаждения, а также от свойств осадка. Говоря об осадке, в гравиметрическом анализе различают *осаждаемую форму*, 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



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

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



Здесь $BaSO_4$ после прокаливания – гравиметрическая форма.

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

Осадок должен удовлетворять следующим требованиям:

- он 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

должны превышать некоторого максимального значения: $K_s \leq 10^{-8}$ (состав 1:1), $K_s \leq 10^{-12}$ (состав 1:2), $K_s \leq 10^{-20}$ (состав 1:3.) Осадок считается нерастворимым, если концентрация осаждаемого вещества после осаждения не превышает величину 10^{-6} моль/л ;

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

- осадок должен быть чистым, соосаждение посторонних примесей должна быть минимальной;

- 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:

1. Взятие навески анализируемого вещества;
2. Растворение навески. Выбор растворителя;
3. Осаждение. Выбор осадителя. Расчет объема осадителя. Выбор условий осаждения.;
4. Фильтрование (отделение осадка от маточного раствора). Выбор фильтра;
5. Промывание осадка. Выбор и расчет объема промывной жидкости;
6. Высушивание (прокаливание) осадка до постоянной массы (получение гравиметрической формы). Выбор температуры. Взвешивание;
7. 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 определяемого вещества в пробе известна, величину навески (для одного определения) рассчитывают по формуле

$$m_n = \frac{m_A \cdot 100}{\omega_A} = \frac{m_o \cdot F \cdot 100}{\omega_A} \quad (16)$$

где m_n – масса навески, г; m_A – масса определяемого вещества m_o – 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.

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

где a, b – числа, на которые необходимо умножить молярные массы, чтобы количество вещества определяемого компонента в числителе и в знаменателе было эквивалентно. Ниже приведены примеры расчета гравиметрического фактора.

Определяемое вещество	Гравиметрическая форма	Гравиметрический фактор
MgO	$Mg_2P_2O_7$	$\frac{2 \cdot M(MgO)}{M(Mg_2P_2O_7)} = 0.3622$
Fe_3O_4	Fe_2O_3	$\frac{2 \cdot M(Fe_3O_4)}{3 \cdot M(Fe_2O_3)} = 0.9666$

Чем меньше гравиметрический фактор, тем выше чувствительность метода и ниже погрешность определения. Этого можно достичь, используя органические осадители с высокой молярной массой.

В соответствии с формулой (16) масса навески зависит от массы гравиметрической формы. Минимальная масса гравиметрической формы зависит от погрешности аналитических весов. Погрешность обычных аналитических весов $1 \cdot 10^{-4}$ г. Поскольку относительная погрешность гравиметрического анализа, как правило, не превышает 0.1%, погрешность взвешивания должна составлять не больше 0.1% от минимальной массы гравиметрической формы, т.е.

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

Масса гравиметрической формы зависит от массы осаждаемой формы (если гравиметрическая и осаждаемая формы не являются одни 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 осадков (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 форма в этом случае совпадают. В соответствии с формулой (16)

$$m_n = \frac{m_o \cdot F \cdot 100}{\omega_A} = \frac{m(Al(C_9H_8ON)_3)}{\omega_{Al}} \cdot \frac{M(Al)}{M(Al(C_9H_8ON)_3)} \cdot 100 = \frac{0.5}{10} \cdot \frac{26.9815}{459.44} \cdot 100 = 0.3 \text{ г}$$

После расчета приблизительной массы навески пробы анализируемого вещества необходимо взять точную навеску на аналитических весах. Навески твердых веществ взвешивают обычно в бюксах, стеклянных стаканчиках, на часовых стеклах. Гигроскопичные и летучие вещества обязательно взвешивают в бюксах. **Перед взвешиванием на аналитических весах** бюкса (бюкса с навеской) с точностью до 0.0001 г. **студент всегда должен провести взвешивание на технических весах** (т.е. сначала определить массу с точностью до 0.01 г). Существуют два метода взятия точной навески.

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

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

Растворение навески. Выбор растворителя. 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), их нужно выбирать с учетом химического состава анализируемого вещества, при этом растворение должно быть полным. Объем растворителя, который необходимо использовать, 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 объемом 200 - 500 мл. При растворении необходимо избегать потери части навески в результате разбрызгивания раствора. Растворитель следует приливать осторожно, небольшими порциями по внутренней стороне стакана. Чтобы увеличить скорость растворения иногда нагревают содержимое стакана. Для нагревания 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 ($K_s \leq 10^{-8}$). Способность к улетучиванию является положительным качеством осадителя, поскольку в этом случае он легко удаляется при прокаливании осадка, если перед этим он был не полностью удален при промывании осадка.

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. Расчет объема раствора осадителя проводят с учетом его небольшого избытка (обычно избыток составляет 10 – 50%), исходя из взятой навески пробы и примерного содержания в ней определяемого вещества.

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

Уравнение реакции: $\text{CaCl}_2 + 2 \text{AgNO}_3 = 2 \text{AgCl} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Массу AgNO_3 вычисляем на основании закона эквивалентов

$$m(\text{AgNO}_3) = m(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{M(\text{AgNO}_3)}{M(1/2 \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = 0.4382 \cdot \frac{169.8731}{109.5375} = 0.6796 \text{ г}$$

Объем раствора AgNO_3 равен

$$V(\text{AgNO}_3) = \frac{m(\text{AgNO}_3)}{M(\text{AgNO}_3) \cdot C_M(\text{AgNO}_3)} = \frac{0.6707}{169.8731 \cdot 0.12} = 0.033 \text{ л} = 33 \text{ мл}$$

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

$$V(\text{AgNO}_3) = 33 + 33 \cdot 0.30 = 43 \text{ мл}$$

Условия осаждения выбирают с учетом структуры образующегося осадка. В случае образования **аморфных осадков** необходимо получать более плотные осадки, чтобы облегчить операции фильтрования и промывания. 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. Сразу после осаждения содержимое стакана, в котором проведено осаждение, сильно разбавляют горячей водой, затем осадок отфильтровывают и промывают. Эти условия определяются специфическими свойствами аморфных осадков – способностью к пептизации и образованию коллоидных растворов, а также высокой адсорбционной способностью, приводящей к его загрязнению.

При получении **кристаллических осадков** стремятся к образованию крупных кристаллов для того, чтобы уменьшить соосаждение посторонних ионов. Поэтому осаждение проводят из горячих (70 – 80 °С) разбавленных растворов путем медленного прибавления раствора реагента-осадителя при непрерывном перемешивании смесей. Затем кристаллический осадок вместе с маточным раствором оставляют настаиваться («стареть») не менее 12 часов. При настаивании (старении) осадка происходит укрупнение, совершенствование кристаллов и получение их в чистой, практически свободной от примесей форме. Причиной укрупнения кристаллов является большая растворимость очень мелких кристаллов вещества по сравнению с растворимостью более крупных кристаллов при прочих равных условиях.

Обычно осаждение ведут в химических стаканах вместимостью 200 – 500 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. 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 так, 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 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 затем снова проверить полноту осаждения.

Фильтрование. 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 обычно менее 0.1 мг и ею можно пренебречь. Бумажные фильтры имеют разный диаметр и пористость. О степени пористости можно узнать по цвету упаковки фильтра. Принята следующая маркировка бумажных фильтров. *Красная лента* – быстрофильтрующие, диаметр пор ~ 10 мкм. Эти фильтры предназначены для фильтрования аморфных осадков, например, гидроксидов железа и алюминия. *Белая лента* – среднефильтрующие, диаметр пор ~ 3.5 мкм. Они предназначены для фильтрования крупнокристаллических осадков типа $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Синяя лента* – медленнофильтрующие, самые плотные, диаметр пор $\sim 1 - 2.5$ мкм. Они применяются для отделения мелкокристаллических осадков (BaSO_4 и др.)

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

Далее приступают к фильтрованию: осторожно сливают прозрачный раствор на фильтр, не взмучивая осадок. Жидкость сливают по стеклянной палочке, наполняя фильтр таким образом, чтобы уровень жидкости был на ~5 мм ниже края фильтра. Палочка должна находиться над фильтром или в стакане, когда фильтруется очередная порция жидкости. (Нельзя класть палочку на стол!).

После того, как вся жидкость с осадка будет слита, осадки промывают выбранными промывными жидкостями.

Промывание осадка. В процессе осаждения образующийся осадок захватывает примеси, содержащиеся в растворе, поэтому его необходимо промыть. После отделения осадка от раствора кристаллические осадки промывают *декантацией* и переносят их на фильтр. Аморфные осадки промывают на фильтре. Предварительно выбирают промывную жидкость. Это может быть вода, но чаще используют разбавленные растворы электролитов, содержащие одноименный ион с осаждаемой формой, 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, т.к. в результате частичного растворения осадка потери могут превысить погрешность взвешивания, что приведет к неправильному результату анализа. Предварительно рассчитывают максимально возможный объем промывной жидкости.

Пример. Рассчитать максимальный объем воды, который можно использовать для промывания осадка AgCl .

Потеря массы осадка в результате растворения при промывании не должна превышать погрешности аналитических весов, $m(\text{AgCl}) \leq 2 \cdot 10^{-4}$ г. или

$$n(\text{AgCl}) \leq \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})} = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{143.3209} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ моль}. \text{ Растворимость } \text{AgCl} \text{ равна}$$

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

Тогда максимальный объем воды для промывания осадка равен

$$V_{\max}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{AgCl})}{S(\text{AgCl})} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{1.33 \cdot 10^{-5}} \approx 0.08 \text{ л} = 80 \text{ мл}$$

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

$$N = \frac{\lg(C_k / C_o)}{\lg[V_y / (V_y + V)]} \quad (18)$$

где C_o , C_k – начальная и конечная концентрация вещества, загрязняющего осадок, V – объем одной порции промывной жидкости; V_y – объем промывной жидкости, удерживаемой осадком, принимают $V_y = 1$ мл; C_k можно рассчитать из формулы $m_n = C_k V_y M$, где $m_n = 2 \cdot 10^{-4}$ 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 стечь до конца.* Эту операцию повторяют 2 - 3 раза.

После промывания кристаллического осадка декантацией его следует перенести на фильтр. Для этого поступают следующим образом. 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, помещая затем этот кусочек на фильтр с осадком. В случае необходимости можно протереть другим кусочком фильтра

внутренние стенки стакана с помощью стеклянной палочки, этот кусочек также следует присоединить к осадку на фильтре.

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

Высушивание и/или прокаливание осадков. Перед взвешиванием промытый осадок высушивают и, если необходимо, 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 от способа фильтрования. Использование бумажных фильтров в большинстве случаев предполагает прокаливание, а осадки, профильтрованные через стеклянный фильтр, высушивают вместе с фильтром в сушильном шкафу.

Прокаливание осадков проводится в фарфоровых или платиновых тиглях в муфельных печах. Выбор температуры прокаливания (300 – 1100°C) определяется свойствами осаждаемой и гравиметрической формы.

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, охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают на аналитических весах. После этого повторяют прокаливание тигля в течение 15 минут, охлаждают в эксикаторе и снова 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 осадка фильтр с перенесенным на него осадком необходимо высушить, а затем озолить. Воронку с фильтром помещают на непродолжительное время в сушильный шкаф с температурой 100 – 150°C. После того, как фильтр подсушен, его извлекают из воронки и сворачивают таким образом, чтобы осадок оказался внутри полученного пакетика. Затем проводят операцию *озоления*. Пакетик из фильтра с осадком помещают в

доведенный до постоянной массы тигель, тигель ставят в фарфоровый треугольник, помещенный на кольцо штатива, и медленно нагревают его 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. Масса m_A определяемого вещества рассчитывается по формуле

$$m_A = m_o \cdot F ; \quad m_A = (m_{m+o} - m_m) \cdot F \quad (19)$$

где F – гравиметрический фактор; m_o – масса гравиметрической формы, $m_o = (m_{m+o} - m_m)$, где m_m – масса тигля; m_{m+o} – масса тигля с осадком.

Массовую долю ω_A определяемого компонента в пробе рассчитывают по формуле, основанной на двух точных взвешиваниях

$$\omega_A = \frac{m_o \cdot F \cdot 100}{m_n} ; \quad \omega_A = \frac{(m_{m+o} - m_m) \cdot F \cdot 100}{m_{\delta+n} - m_{\delta}} \quad (20)$$

где $m_n = (m_{\delta+n} - m_{\delta})$ – масса навески анализируемого образца; m_{δ} – масса бюкса; $m_{\delta+n}$ – масса бюкса с навеской.

Рассчитаем *случайную (инструментальную) погрешность гравиметрического определения* массы m_A вещества, формула (19). Если пренебречь погрешность гравиметрического фактора, то выборочная дисперсия случайных погрешностей в соответствии с правилом сложения случайных погрешностей (таблица) и с учетом двойного взвешивания равна $s_{m(o)}^2 = 2 \cdot s_e^2$; $s_e = 0.0002 \text{ г}$ – для аналитических весов 2-го класса точности.

Дисперсию массы m_A определяемого компонента можно представить

$$s_{m(A)}^2 = \left(\frac{\partial m_A}{\partial m} \right)^2 s_{m(o)}^2 = F^2 s_{m(o)}^2 = F^2 \cdot 2 \cdot s_e^2 \quad (21)$$

$$s_{m(A)} = \sqrt{2} \cdot F \cdot s_e \quad (22)$$

Погрешность определения массовой доли ω_A определяемого компонента в соответствии с формулой (20) рассчитывают следующим образом. $s_{m(o)}^2 = s_{m(n)}^2 = 2 \cdot s_e^2$. Дисперсию массовой доли можно представить как сумму дисперсий некоррелированных переменных m_o и m_n .

$$s_{\omega(A)}^2 = \left(\frac{\partial \omega_A}{\partial m_o} \right)^2 s_{m(o)}^2 + \left(\frac{\partial \omega_A}{\partial m_n} \right)^2 s_{m(n)}^2 = \frac{F^2}{m_n^2} s_{m(o)}^2 + \frac{F^2 m_o^2}{m_n^4} s_{m(n)}^2 = 2 \cdot s_e^2 \cdot F^2 \frac{m_o^2 + m_n^2}{m_n^4} \quad (23)$$

$$s_{\omega(A)} = \frac{\sqrt{2} \cdot s_e \cdot F}{m_n^2} \sqrt{m_n^2 + m_o^2} \quad (24)$$

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

$$\frac{s_{m(A)}}{m_A} = \frac{\sqrt{2} \cdot s_e}{m_o} \quad (25)$$

$$\frac{s_{\omega(A)}}{\omega_A} = \frac{\sqrt{2} \cdot s_e}{m_o^2 \cdot m_n^2} \sqrt{m_o^2 + m_n^2} \quad (26)$$

Аналогичный результат получается, если использовать следующее выражение для определения относительной погрешности

$$\frac{s_{\omega(A)}}{\omega_A} = \sqrt{\left(\frac{s_{m(o)}}{m_o} \right)^2 + \left(\frac{s_{m(n)}}{m_n} \right)^2} \quad (27)$$

Пример. Навеску образца массой 0.6537 г, содержащую Ba^{2+} растворили в воде и осадили серной кислотой H_2SO_4 в виде $BaSO_4$. После фильтрования и прокаливания в кварцевом тигле осадок взвесили на аналитических весах, масса составила 0.4288. Рассчитать массовую долю Ba^{2+} в образце.

В соответствии с формулами (17) и (20)

$$F = \frac{M(Ba)}{M(BaSO_4)} = \frac{137.34}{233.40} = 0.5884; \quad \omega_{Ba^{2+}} = \frac{0.4288 \cdot 0.5884 \cdot 100}{0.6537} = 38.60\%$$

Погрешность (систематическая) определения в соответствии с формулой (24) составляет

$$s_{\omega(A)} = \frac{\sqrt{2} \cdot 0.0002 \cdot 0.5884}{0.6537^2} \sqrt{0.6537^2 + 0.4288^2} = 0.0003 \text{ или } s_{\omega(A)} = 0.03\%$$

Окончательный результат

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

При выполнении несколько параллельных определений случайная погрешность может уменьшиться.

2.3. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа 1. Определение серной кислоты в растворе

Определение серной кислоты 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. Прокаливают осадок при температуре около $800^\circ C$ в муфельной печи. Гравиметрической формой является $BaSO_4$.

Цель работы. Определение массы серной кислоты в водном растворе.

Реактивы. Соляная кислота HCl , 2 M раствор. Хлорид бария $BaCl_2$, 0.5 M ($1/2 BaCl_2$) раствор. Нитрат серебра $AgNO_3$, 1%-ный раствор. Азотная кислота HNO_3 , 2 M раствор.

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

Осаждение. Полученный раствор серной кислоты разбавляют 50 – 75 мл дистиллированной воды, добавляют 2 - 3 мл 2 M раствора соляной кислоты и нагревают на плитке с терморегулятором примерно до $80^\circ C$. В другом стакане нагревают примерно 40 мл 0.5 M ($1/2 BaCl_2$) раствора хлорида бария до той же температуры. Нагретый раствор хлорида бария помещают в бюретку и приступают к осаждению. Раствор хлорида бария медленно, по

каплям, приливают к нагретому исследуемому раствору серной кислоты, помешивая его стеклянной палочкой таким образом, чтобы палочка не касалась стенок и дна стакана. Стеклянная палочка все время должна находиться в стакане, вынимать ее 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 хлорида бария и наблюдают, не появится ли муть в местах падения капель.

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

Фильтрация 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 фильтрации используют плотный беззольный фильтр с маркировкой синяя лента и стеклянную воронку. Помещают воронку с фильтром в кольцо штатива, под воронку подставляют чистый стакан для сбора фильтрата и фильтруют нагретую жидкость. Когда сливание жидкости с осадка становится невозможным, необходимо убедиться, что в фильтрате отсутствуют малейшие признаки мути (осадок не проходит сквозь фильтр). Если фильтрат окажется мутным, нужно снова профильтровать его через тот же фильтр, повторяя это 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 (20 – 25 мл) холодной дистиллированной воды. По окончании последней декантации осторожно (самая ответственная операция!) количественно переносят осадок на фильтр. Затем проверяют полноту удаления хлорид-ионов. Для этого в пробирку собирают порцию фильтрата (несколько капель из воронки), подкисляют 1 - 2 каплями 2 М раствора азотной кислоты и добавляют несколько капель раствора нитрата серебра. Отсутствие мути свидетельствует о полном удалении хлорид-иона из осадка.

Параллельно с фильтрацией и промыванием осадка выполняют операцию доведения тигля до постоянной массы (при 800°C).

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 минут в сушильном шкафу при температуре 100 – 105°C. 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 °С. Первое прокаливание тигля с осадком проводят в течение 20 - 25 минут, после чего охлаждают его в эксикаторе и взвешивают. Затем прокаливают в течение 10 – 15 минут, охлаждают и снова взвешивают и так до получения постоянной массы.

Расчет результатов анализа. Например, данные, полученные при анализе, таковы

Масса тигля m_m , г

после 1-го прокаливания 12.2445

после 2-го прокаливания 12.2433

после 3-го прокаливания 12.2432

Масса тигля с осадком m_{m+o} , 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) равен

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

Масса серной кислоты в соответствии с (19) равна

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

Погрешность определения рассчитывается по формуле (22)

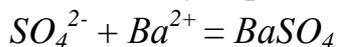
$$s_{m(H_2SO_4)} = \sqrt{2} \cdot F \cdot s_e = \sqrt{2} \cdot 0.4202 \cdot 0.0002 = 0.0001 \text{ г}$$

Окончательный результат анализа записывается в виде

$$m(H_2SO_4) = (0.1952 \pm 0.0001) \text{ г}$$

Работа 2. Определение сульфатов в смеси солей

Определение сульфатов в смеси веществ, растворимых в воде, основано на осаждении сульфат-иона в виде кристаллического осадка $BaSO_4$:



Как и в предыдущей работе осадок выделяют из нагретого слабокислого раствора. Осадок прокаливают при температуре около $800^\circ C$. Гравиметрической формой является $BaSO_4$.

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

Реактивы. Соляная кислота HCl , 2 M раствор. Хлорид бария $BaCl_2$, 0.5 M ($1/2 BaCl_2$) раствор. Нитрат серебра $AgNO_3$, 1%-ный раствор. Азотная кислота HNO_3 , 2 M раствор.

Выполнение работы. Студент получает у лаборанта смесь сухих солей хлорид натрия $NaCl$ + сульфат натрия Na_2SO_4 .

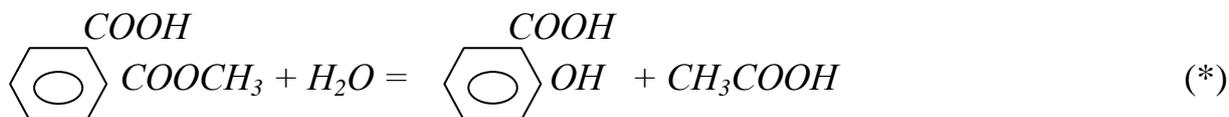
Взятие навески. Взвешивают на аналитических весах точную навеску (~ 0.4 г) анализируемой смеси, переносят навеску в стакан вместимостью 300 – 400 мл. В стакан помещают стеклянную палочку. Навеску растворяют в воде объемом 150 – 200 мл, подкисляют полученный раствор 2 - 3 мл 2 M раствором HCl . Нагревают раствор почти до кипения.

Далее необходимо рассчитать объем раствора осадителя $BaCl_2$, объем промывной жидкости (воды), провести осаждение, фильтрование, промывание и прокаливание осадка $BaSO_4$, как указано в работе 1 (и в разделе 2 «Техника выполнения анализа»).

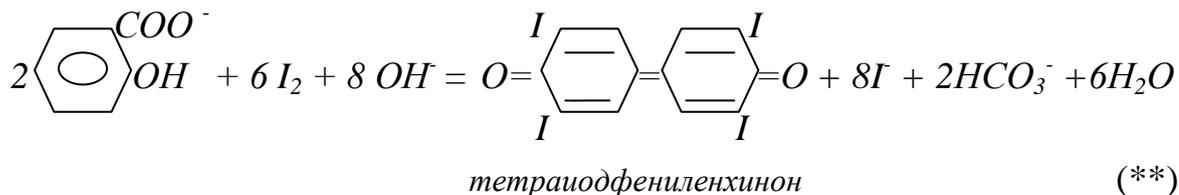
Расчет результатов анализа. Экспериментально определив массу гравиметрической формы (осадка $BaSO_4$), рассчитывают массовую долю сульфата натрия в смеси по формуле (20). $F = \frac{M(Na_2SO_4)}{M(BaSO_4)}$. Погрешность определения $s_{\omega(Na_2SO_4)}$ рассчитывают по формуле (24). Окончательный результат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

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 йодом из щелочного раствора в виде тетраиодфениленхинона $(C_6H_2I_2O)_2$.



ацетилсалициловая кислота салициловая кислота



Цель работы. Определение содержания (массовой доли) ацетилсалициловой кислоты.

Реактивы. Карбонат натрия Na_2CO_3 , 0.1M раствор. Раствор иода I_2 в KI , 0.1 M ($1/2 \text{I}_2$) раствор. Азотная кислота HNO_3 , 2 M раствор. Перекись водорода H_2O_2 , 2 M раствор. Крахмал, 1%-ный раствор.

Выполнение работы. Студент получает у лаборанта вещество (препарат), которое содержит ацетилсалициловую кислоту.

Взятие навески. Предварительно рассчитывают навеску препарата, содержащего ~95% ацетилсалициловой кислоты, необходимую для получения по уравнению (*) 50 мл 0.01 M раствора салициловой кислоты. Используют формулу

$$m_n = \frac{V \cdot C_M \cdot M(C_9H_8O_4) \cdot 100}{\omega(C_9H_8O_4)} .$$

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

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

Колбу с приготовленным раствором ацетилсалициловой кислоты нагревают с обратным холодильником в течение 20 минут. При этом ацетилсали-

циловая кислота превращается в салициловую кислоту. Если в колбе образуется осадок, то после прекращения нагревания его отфильтровывают.

Далее к раствору салициловой кислоты добавляют рассчитанный объем раствора йода и оставляют отстаиваться в течение часа. Образуется желтый осадок тетраиодфениленхинона $(C_6H_2I_2O)_2$.

Параллельно с осаждением проводят операцию доведения стеклянного фильтрующего тигля до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 120 - 150 °С.

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 1 – 2 каплями 2 М азотной кислотой, 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 °С до постоянной массы.

Расчет результатов анализа. Экспериментально определив массу гравиметрической формы (осадка $(C_6H_2I_2O)_2$), рассчитывают массовую долю ацетилсалициловой кислоты в исследуемом препарате по формуле (20).

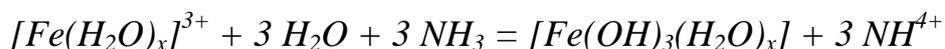
$$F = \frac{2 \cdot M(C_9H_8O_4)}{M[(C_6H_2I_2O)_2]}$$
 Погрешность определения $s_{\omega}(C_9H_8O_4)$ рассчитывают по

формуле (24). Результат определения массовой доли ацетилсалициловой кислоты записывают как

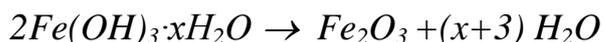
$$(\omega(C_9H_8O_4) \pm s_{\omega}(C_9H_8O_4))\% .$$

Работа 4. Определение железа в растворе

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



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



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

Растворимость гидроксида железа очень мала ($K_s = 3.2 \cdot 10^{-38}$), поэтому она количественно осаждается даже из слабокислых растворов. Образующийся осадок аморфен и имеет большую поверхность. Для лучшей коагуляции осадка осаждение проводят из горячих растворов в присутствии электролитов (солей аммония). Осадок промывают горячим 1%-ным раствором хлорида аммония. Озолять осадок нужно на горелке при доступе воздуха. Прокаливать осадок лучше в муфельной печи при $800^\circ C$, при более высокой температуре возможно частичное восстановление Fe_2O_3 до Fe_3O_4 .

Цель работы. Определение массы железа в растворе соли Мора.

Реактивы. Хлорид аммония NH_4Cl , х.ч. Азотная кислота HNO_3 , концентрированная ($\rho = 1.40 \text{ г/мл}$). Азотная кислота HNO_3 , 2 M раствор. Аммиак NH_3 , раствор (1:1). Нитрат аммония NH_4NO_3 , 1%-ный раствор. Нитрат серебра $AgNO_3$, 1%-ный раствор.

Выполнение работы. Получают у лаборанта исследуемый раствор соли Мора (7 – 10 мл, содержащего не более 0.1 г железа) в стакане вместимостью 300 – 400 мл. В стакан помещают стеклянную палочку. К исследуемому раствору прибавляют 10 мл дистиллированной воды и 3 г NH_4Cl . Раствор нагревают почти до кипения (но не кипятят) на электроплитке с терморегулятором, добавляют по каплям при перемешивании 1 – 2 мл концентрированной азотной кислоты HNO_3 и продолжают нагревать еще 3 – 5 минут. Далее к раствору добавляют 100 – 150 мл воды и нагревают почти до кипения.

Осаждение. К горячему раствору приливают раствор аммиака NH_4OH при перемешивании до явного запаха аммиака (нужно убедиться, что раствор пахнет аммиаком). Дают осадку собраться на дне стакана (в течение нескольких минут) и приступают к фильтрованию.

Фильтрование и промывание осадка. Фильтруют через фильтр «белая лента». Слив на фильтр жидкость с осадка, промывают осадок несколько раз декантацией горячим 1%-ным раствором NH_4NO_3 (порциями по 20 – 25 мл). После этого переносят осадок на фильтр, оставшиеся в стакане и на палочке частицы осадка снимают кусочками беззольного фильтра. Промывают осадок на фильтре горячим 1%-ным раствором NH_4NO_3 до полного удаления хло-

рид-ионов. Полноту удаления Cl^- проверяют следующим образом. В пробирку собирают порцию (~ 1 мл) фильтрата, подкисляют 1 – 2 каплями 2 М азотной кислотой, добавляют несколько капель нитрата серебра $AgNO_3$. Отсутствие мути свидетельствует об отсутствии хлорид-ионов.

Параллельно доводят тигель до постоянной массы, прокаливая его в муфельной печи при температуре $800^\circ C$.

Высушивание и прокаливание осадка. Фильтр вместе с промытым осадком подсушивают в сушильном шкафу при температуре $100 - 120^\circ C$, сворачивают и помещают в доведенный до постоянной массы тигель. Затем озолотят фильтр на маленьком пламени горелки, так, чтобы он не загорелся. После озолотения тигель с осадком прокалывают по 10 - 15 минут до постоянной массы в муфельной печи при $800^\circ C$.

Расчет результатов анализа. Экспериментально определив массу гравиметрической формы (Fe_2O_3), рассчитывают массу m_{Fe} железа в исследуемом растворе по формуле (19), используя гравиметрический фактор равный

$$F = \frac{2 \cdot M(Fe)}{M(Fe_2O_3)}$$
 Погрешность $s_{m(Fe)}$ рассчитывают по формуле (22). Результат определения массы железа в растворе записывают в виде $(m_{(Fe)} \pm s_{m(Fe)})\%$.

2.4. Контрольные вопросы

1. В чем заключается сущность гравиметрического анализа по методу осаждения?
2. Укажите преимущества и недостатки гравиметрического метода. В каких случаях этому методу отдается предпочтение перед другими методами?
3. Что такое осаждаемая форма, гравиметрическая форма? Какие требования предъявляются к ним в гравиметрическом анализе?
4. Что такое гравиметрический фактор? Рассчитайте гравиметрический фактор при определении железа, если гравиметрической формой является оксид железа (III).
5. Как рассчитывается навеска анализируемого вещества для проведения одного 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: $CaSO_4$ ($K_s = 2.37 \cdot 10^{-5}$), $CaCO_3$ ($K_s = 4.8 \cdot 10^{-9}$), $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ ($K_s = 2.3 \cdot 10^{-9}$)? 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 – число центров кристаллизации, скорость кристаллизации, размер кристаллов?
14. Почему осаждение сульфата бария производится 1) из разбавленных растворов; 2) из нагретых растворов; 3) из 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. Объясните понятия «адсорбция», «окклюзия». Какие аналитические приемы используются для уменьшения адсорбции и для уменьшения окклюзии?
18. Что такое соосаждение? Какие физико-химические процессы приводят к соосаждению?
19. Какую соль бария: нитрат $Ba(NO_3)_2$, бромид $BaBr_2$, хлорид $BaCl_2$ или хлорат $Ba(ClO_4)_2$ необходимо использовать в качестве осадителя для получения наиболее чистого осадка $BaSO_4$? Почему?
20. Как влияют объем промывной жидкости и кратность промывания на эффективность промывания осадка?
21. Что используют в качестве промывной жидкости? Как рассчитать объем промывной жидкости?

22. В чем заключается способ промывания осадка декантацией?
23. Что такое пептизация осадка? Как предотвратить пептизацию осадков (например, $Fe(OH)_3$) при их промывании?
24. Объясните, в чем заключается доведение тигля до постоянной массы.
25. Как рассчитывается погрешность при гравиметрических определениях?

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 методом*.

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 этом *принципе эквивалентности*. При выполнении анализа титрование заканчивается в *точке эквивалентности*, в которой количество вещества добавленного титранта (B) эквивалентно количеству определяемого компонента (A):

$$n(A) = n(B) \quad (28)$$

$$\text{или } C(f_A, A) \cdot V(A) = C(f_B, B) \cdot V(B) \quad (29)$$

$$\text{или } \frac{m(A)}{M(f_A, A)} = \frac{m(B)}{M(f_B, B)} \quad (30)$$

где $n(A)$, $n(B)$ - количество вещества эквивалентов определяемого вещества и титранта, соответственно, моль; $C(f_A, A)$, $C(f_B, B)$ - молярная концентрация

эквивалентов определяемого вещества и титранта, соответственно, *моль/л*; $V(A)$, $V(B)$ - объем раствора определяемого вещества и титранта, *л*; $m(A)$, $m(B)$ – масса навески определяемого вещества и титранта, *г*; $M(f_A, A)$, $M(f_B, B)$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества и титранта, *г/моль*; $M(f_A, A) = M(A) \cdot f_A$, где $M(A)$ – 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, $f_A \leq 1$

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

Титриметрический анализ в отношении скорости выполнения имеет огромное преимущество по сравнению с гравиметрическим анализом. Это обусловлено тем, что вместо взвешивания продукта реакции, которому предшествуют длительные 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. В титриметрическом (объемном) анализе количественное определение веществ осуществляется путем точного измерения объемов растворов двух веществ, вступающих между собой в реакцию, концентрация одного из которых известна. Установление объема титранта данной концентрации, соответствующего эквивалентному количеству определяемого вещества, т.е. установление точки эквивалентности, производится с помощью **индикатора**.

Титриметрические методы можно классифицировать по типу химической реакции, лежащей в основе определения вещества. Различают следующие методы:

- 1) кислотно-основное титрование
- 2) окислительно-восстановительное титрование
- 3) комплексонометрическое титрование
- 4) осадительное титрование.

Химические реакции, используемые в титриметрическом анализе, должны удовлетворять следующим *основным требованиям*:

- реакция должна протекать стехиометрично;
- при протекании реакции должна быть возможность тем или иным способом (чаще всего с помощью индикатора) фиксировать точку эквивалентности (что бывает далеко не всегда);
- необходимо количественное течение реакции вплоть до равновесия, характеризованного соответствующей величиной константы равновесия реакции; эта константа должна быть достаточно велика;
- иметь высокую скорость;
- не должны осложняться другими компонентами анализируемого раствора, т.е. при титровании не должны протекать побочные реакции.

Процесс титрования очень удобно представлять графически. С этой целью используют кривые титрования. **Кривая титрования** – это график зависимости какого-либо параметра (рН, Е, рМе) системы от состава системы, который определяется объемом добавленного титранта. В титриметрических методах анализа строятся теоретические кривые титрования с целью выбора индикатора перед проведением анализа.

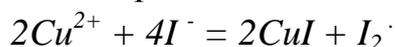
Методы титриметрического анализа можно классифицировать также по способу титрования. Различают метод прямого титрования, метод обратного титрования и метод титрования заместителя.

В методах **прямого титрования** определяемое вещество непосредственно реагирует с титрантом.

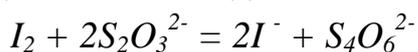
В методах **обратного титрования (титрование по остатку)** используют два стандартных раствора – основной и вспомогательный. Этот метод применяют тогда, когда нет подходящего индикатора, или когда основная реакция протекает не очень быстро. Например, прямое титрование солей аммония щелочью в водном растворе не проводится из-за трудности установления конечной точки титрования. В этом случае к анализируемому раствору соли аммония добавляется избыток титрованного раствора щелочи (основной стандартный раствор), затем остаток щелочи оттитровывается раствором кислоты (вспомогательный стандартный раствор).

В методах **титрования заместителя** к определяемому веществу добавляют избыток специального реагента, вступающего в реакцию с опреде-

ляемым веществом. Этот метод применяется тогда, когда по каким-либо причинам трудно определить точку эквивалентности, например, при работе с неустойчивыми веществами. Например, при иодометрическом определении меди к анализируемому раствору добавляется избыток иодида калия, происходит реакция:



Выделившийся иод затем оттитровывается тиосульфатом:



3.2. ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

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

Мерные колбы. Мерные колбы служат для приготовления стандартных растворов и для разбавления исследуемых растворов до определенного объема. Это плоскодонные колбы с длинным узким горлом, на которое нанесена круговая метка. Мерные колбы бывают разной вместимости: 25.0; 50.0; 100.0; 200.0; 250.0; 500.0 и 1000.0 мл. Колбы 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.

Пипетки. Пипетки служат для точного отмеривания объема раствора (жидкости). Пипетки бывают двух типов – градуированные (измерительные) и мерные. Мерные пипетки представляют собой узкие трубки с расширением в середине, в верхней узкой части находится круговая метка. Пипетки бывают разной вместимости: 2.00; 5.00; 10.00; 15.00; 20.00; 25.00; 50.00; 100.00 мл. Пипетки 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 пипетки исследуемым раствором ее дважды ополаскивают этим раствором для удаления капель воды. Опускают пипетку в сосуд с исследуемым раствором, заполняют пипетку раствором с помощью специального приспособления (например, груши) так, чтобы уро-

вень жидкости в ней поднялся примерно на 1 – 2 см выше метки. Затем быстро закрывают верхнее отверстие пипетки указательным пальцем и затем, чуть-чуть приоткрывая его, дают жидкости очень медленно стекать до тех пор, пока нижний конец мениска не коснется метки (глаза аналитика 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. После этого вынимают пипетку и не обращают 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. Бюретки служат для титрования, они позволяют отмерить нужные объемы жидкости, и калиброваны на выливание. В зависимости от назначения бюретки бывают разных объемов и разных конструкций. Лабораторные бюретки обычно представляют собой градуированные цилиндрические трубки с суженным концом, который снабжен специальным краном, или соединен резиновой трубкой с оттянутой стеклянной трубочкой. Такие бюретки бывают разной вместимости, обычно от 10.00 до 100.00 мл. Цена деления бюретки равна 0.10 мл.

Перед работой бюретку следует тщательно вымыть моющими средствами и ополоснуть водой так, чтобы после этого жидкость стекала по внутренним стенкам бюретки ровным слоем, и ополоснуть тем раствором, который будет в нее налит. После ополаскивания бюретку закрепляют строго вертикально в штативе и заполняют раствором до уровня, превышающего нулевую отметку на 1 – 2 см. Если в бюретке находятся пузырьки воздуха (особенно часто они возникают в ее суженной части), то их необходимо удалить. После этого устанавливают исходный нулевой уровень раствора: край нижнего мениска жидкости должен касаться нулевой отметки, при этом глаза аналитика должны находиться на одном уровне с этой отметкой.

Отсчет по бюретке проводят с точностью до сотых миллилитра, отсчеты (в мл) необходимо записывать с двумя десятичными знаками. Перед каждым титрованием уровень раствора нужно доводить до нулевого положения, т.е. пользоваться всегда одной и той же частью бюретки. Если для заполнения бюретки раствором используется воронка, то после заполнения бюретки ее необходимо удалить, и лишь затем установить нулевой уровень раствора и

приступить к титрованию. Важен объем жидкости, идущей на титрование. Он не должен превышать вместимость бюретки и должен составлять примерно от 1/3 до 2/3 ее вместимости.

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. Концентрация 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. Первичные стандартные растворы получают растворением точной навески (взятой на аналитических весах) вещества в точно измеренном объеме растворителя. Первичные стандартные растворы готовят в мерных колбах.

Для приготовления таких растворов можно использовать только стандартные вещества, которые должны удовлетворять следующим основным требованиям: 1) быть химически чистыми; 2) состав должен строго отвечать стехиометрической формуле; 3) быть устойчивыми как в твердом виде, так и в растворе.

Зная массу $m(A)$ растворенного вещества и объем V_{p-p} полученного раствора, нетрудно вычислить его титр $T(A)$ (г/мл)

$$T(A) = \frac{m(A)}{V_{p-p}} \quad (31)$$

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

$$C(f_A, A) = \frac{m(A)}{M(A) \cdot V_{p-p}} \quad (32)$$

Приготовление вторичных стандартных растворов (растворов с установленным титром). Вторичные стандартные растворы получают растворением многих веществ, применяемых в титриметрическом анализе. Эти вещества не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к веществам, из которых можно приготовить первичные стандартные растворы. Например,

состав твердой щелочи не соответствует стехиометрической формуле, 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 ее в определенном объеме растворителя в склянках, бутылках и другой посуде. 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 два метода – метод пипетирования и метод отдельных навесок.

Метод пипетирования. Навеску стандартного (или анализируемого) вещества растворяют в мерной колбе. Пипеткой отбирают отдельные порции (объемы) раствора и титруют их. Объем, отобраный 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 стандартного (или анализируемого) вещества, растворяют каждую их них в произвольном объеме воды. Затем целиком титруют полученные растворы.

Метод отдельных навесок, при котором объем измеряется только один раз (бюреткой), должен давать более воспроизводимые результаты по сравнению с методом пипетирования, при котором объем измеряется три раза (мерной колбой, пипеткой и бюреткой). Преимуществом же метода пипетирования является то, 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 (28) – (30), который выполняется в точке эквивалентности при титровании. В соответствии с формулами (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 рассчитана через объем титранта $V(B)$, пошедший на титрование (измеренный по бюретке), и известную концентрацию титранта. Если концентрация титранта выражена

- через молярную концентрацию эквивалента

$$m(A) = C(f_B, B) \cdot V(B) \cdot M(A) \cdot f_A \quad (33)$$

- через титр

$$m(A) = \frac{T(B) \cdot V(B) \cdot M(A) \cdot f_A}{M(B) \cdot f_B} \quad (34)$$

- через титр по определяемому веществу

$$m(A) = T(B/A) \cdot V(B) \quad (35)$$

Титр (T , г/мл) показывает массу (g) растворенного вещества, содержащуюся в 1 мл раствора. Соотношение между титром, молярной концентрацией эквивалента и молярной концентрацией:

$$T(A) = \frac{m(A)}{V_{p-pa}} = \frac{C(f_A, A) \cdot M(f_A, A)}{1000} = \frac{C(A) \cdot M(A)}{1000} \quad (36)$$

Титр по определяемому веществу ($T(B/A)$, г/мл) показывает массу определяемого вещества A , эквивалентную количеству вещества, содержащегося в 1 мл стандартного раствора вещества B .

$$T(B/A) = \frac{m(A)}{V(B)} \quad (37)$$

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

Соотношение между титром по определяемому веществу и молярной концентрацией:

$$T(B/A) = \frac{C(f_B, B) \cdot M(f_A, A)}{1000} = \frac{C(f_A, A) \cdot M(f_B, B)}{1000} \quad (39)$$

Обратное титрование

Соответственно, при обратном титровании масса $m(A)$ (g) определяемого вещества может быть рассчитана через объемы основного и вспомогательного титранта $V(B)$ и $V(C)$ ($л$), пошедшие на титрование (измеренные по бюретке), и известные концентрации основного B и вспомогательного C титранта.

$$m(A) = [C(f_B, B) \cdot V(B) - C(f_C, C) \cdot V(C)] \cdot M(A) \cdot f_A \quad (40)$$

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

$$m(A) = [T(B/A) \cdot V(B) - T(C/A) \cdot V(C)] \quad (42)$$

где $C(f_C, C)$, $T(C)$, $T(C/A)$ – молярная концентрация эквивалентов, титр и титр по определяемому веществу A вспомогательного титранта C , соответственно; $V(C)$ – объем вспомогательного титранта C ; f_C – фактор эквивалентности титранта C .

3.3.2. Метод пипетирования

В методе пипетирования, при котором производится титрование аликвоты, для расчета массы $m(A)$ определяемого вещества, содержащейся во всей мерной колбе, необходимо формулы (33) – (35) и (40) – (42) умножить на коэффициент V_k/V_a , где V_k , V_a – объем колбы и объем аликвоты, соответственно.

После расчета массы определяемого вещества необходимо рассчитать погрешность полученного результата (см. Обработка результатов анализа методами математической статистики).

Пример. На титрование раствора $FeSO_4$ израсходовано 21.60 мл раствора $KMnO_4$, $T(KMnO_4) = 0.002852$ г/мл. Определить массу $FeSO_4$ в растворе.

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



Следовательно, $f(FeSO_4) = 1$, а $f(KMnO_4) = 1/5$. Согласно формуле (34)

$$m(FeSO_4) = \frac{T(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) \cdot M(FeSO_4) \cdot f_{FeSO_4}}{M(KMnO_4) \cdot f_{KMnO_4}} = \frac{0.002852 \cdot 21.60 \cdot 151.91 \cdot 1}{158.03 \cdot 1/5} = 0.2961 \text{ г}$$

Вычисление случайной инструментальной погрешности. Относительное стандартное отклонение (относительная погрешность) полученного результата (в соответствии с таблицей 2) равна

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

Учитывая, что

$s_C = \pm 0.000002 \text{ M}$ при установлении титра

$s_V = \pm 0.02 \text{ мл}$ при измерении объема с использованием бюретки

s_M – пренебрежимо мала, получим

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

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

Окончательный ответ

$$m(FeSO_4) = (0.2961 \pm 0.0003) \text{ г}$$

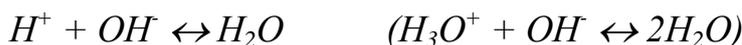
4. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

4.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

К кислотно-основному титрованию относятся все титриметрические определения, в основе которых лежит реакция:



В частности, для водных растворов:



Кислотно-основное титрование подразделяется на алкалиметрическое и ацидиметрическое титрование. 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 стандар-

там – 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 рН. С помощью химических индикаторов измерения можно провести с точностью до одной единицы рН. Для более точных измерений применяются электроды, реагирующие на изменение концентрации ионов водорода или их активности (потенциометрическое титрование).

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 рН 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 рН до точки эквивалентности определяется только ионами водорода неоттитрованной кислоты:

$$pH = - \lg C_{HCl} - \lg (1-f);$$

после точки эквивалентности – избытком добавленного титранта (ОН):

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

где f – **степень оттитрованности**, $f = \frac{n(B)}{n(A)} = \frac{C(f_B, B) \cdot V(B)}{C(f_A, A) \cdot V(A)}$,

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

В точке эквивалентности рН определяется автопротолизом воды.

Результаты расчета для построения кривой титрования соляной кислоты $C(HCl) = 0.1 M$ гидроксидом натрия $C(NaOH) = 0.1 M$ приведены в таблице 4, а кривая титрования в координатах рН – степень оттитрованности представлена на рис. 1. Вместо степени оттитрованности по оси абсцисс можно отложить соответствующий объем добавленного титранта.

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

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

Таблица 4. Титрование сильной кислоты (HCl , $C_A = 0.1 M$, $V_A = 100.0$ мл) сильным основанием ($NaOH$, $C_B = 0.1 M$)

$V(NaOH)$, мл (V_B)	$f =$ $= C_B V_B / C_A V_A$	$[H^+]$, M	$[OH^-]$, M	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	$1.0 \cdot 10^{-13}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$	13.0	$NaOH, H_2O$

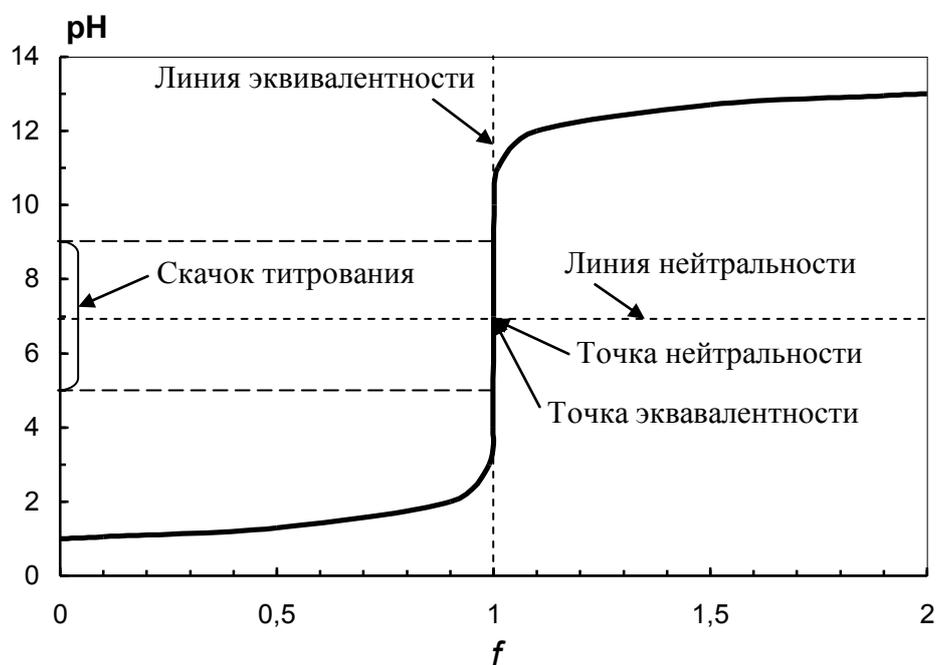


Рис. 1. Кривая титрования сильной кислоты (HCl , $C_A = 0.1 M$, $V_A = 100.0$ мл) сильным основанием ($NaOH$, $C_B = 0.1 M$)

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

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

Погрешность титриметрических методов обычно не превышает $\pm 0.1\%$, поэтому величиной скачка титрования считают изменение рН от состояния, при котором раствор недотитрован на 0.1% , к состоянию, 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 рассмотренном случае (рис.1, табл. 4) скачок титрования составляет 4.0 единицы рН (от 5.0 до 9.0).

Для обнаружения точки эквивалентности, точнее, конечной точки титрования в кислотно-основном титровании применяются кислотно-основные индикаторы (табл. 5). Кислотно-основными индикаторами являются соединения с кислотно-основными свойствами, протонированная и депротонированная формы которых имеют различную окраску. Изменение окраски индикатора наблюдается в интервале 1-2 единиц рН (табл. 5). Величина рН, при которой заканчивается титрование с данным индикатором, называется *показателем титрования* рТ ($pT = pK_{HInd}$). Обычно интервал рН перехода окраски индикатора равен ($pK_{HInd} \pm 1$). Подходящий для анализа индикатор выбирают с помощью кривой титрования.

У правильного выбранного индикатора его интервал рН перехода окраски полностью (или частично) лежит в области скачка рН на кривой титрования.

Другими словами:

Индикатор подходит для данного титрования, если его рТ лежит в пределах скачка рН при титровании.

Точка окончания титрования, которая определяется величиной рТ ($pT = pK_{HInd}$) используемого индикатора, как правило, не совпадает с величиной рН в точке эквивалентности (pH_e). Это приводит к возникновению *индикаторных ошибок титрования*. Вследствие несовпадения pH_e и рТ в конечной точке титрования раствор обычно оказывается либо несколько

перетитрованным (*положительная погрешность* титрования, знак «+»), либо недотитрованным (*отрицательная погрешность* титрования, знак «-»).

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

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

Формулы (44) – (47) для вычисления систематических погрешностей титрования (ПТ) (т.е. индикаторных ошибок титрования) приведены в таблице 6.

При титровании сильных кислот и оснований сильными кислотами и основаниями ошибки (положительные или отрицательные) обусловлены избытком ионов H^+ , либо ионов OH^- в конечной точке титрования. В случае титрования слабых кислот или слабых оснований отрицательные ошибки обусловлены присутствием в конечной точке титрования неоттитрованной слабой кислоты (HA) или слабого основания ($MeOH$). При перетитровании

(т.е. при избытке сильного основания или сильной кислоты) для расчета положительных погрешностей пригодны формулы (44б) и (45б).

Таблица 6. Систематические погрешности (индикаторные ошибки) кислотно-основного титрования

Погрешность	pT, pН ₃	Избыток в раст-ре	Формула*	№ ф-лы
<i>Титрование сильных кислот</i>				
отрицательная	pT < pН ₃	H ⁺	без учета изменения объема: $ПТ = -\frac{[H^+]}{C_0} \cdot 100\% = -\frac{10^{-pT}}{C_0} \cdot 100\% ;$ с учетом изменения объема: $ПТ = -\frac{10^{-pT} \cdot (V_0 + V_T)}{C_0 \cdot V_0} \cdot 100\%$	(44 а)
положительная	pT > pН ₃	ОН ⁻	$ПТ = +\frac{10^{pT-14}}{C_0} \cdot 100\% ;$ $ПТ = +\frac{10^{pT-14} \cdot (V_0 + V_T)}{C_0 \cdot V_0} \cdot 100\%$	(44 б)
<i>Титрование сильных оснований</i>				
отрицательная	pT > pН ₃	ОН ⁻	$ПТ = -\frac{10^{pT-14}}{C_0} \cdot 100\% ;$ $ПТ = -\frac{10^{pT-14} \cdot (V_0 + V_T)}{C_0 \cdot V_0} \cdot 100\%$	(45 а)
положительная	pT > pН ₃	H ⁺	$ПТ = +\frac{10^{-pT}}{C_0} \cdot 100\% ;$ $ПТ = +\frac{10^{-pT} \cdot (V_0 + V_T)}{C_0 \cdot V_0} \cdot 100\%$	(45 б)
<i>Титрование слабых кислот</i>				
отрицательная	pT < pН ₃	НА	$ПТ = -\frac{10^{-pT}}{K_a} \cdot 100\%$	(46)
<i>Титрование слабых оснований</i>				
отрицательная	pT > pН ₃	МеОН	$ПТ = -\frac{10^{pT-14}}{K_a} \cdot 100\% ,$ где K _a – константа кислотности сопряженной кислоты	(47)

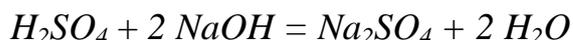
* - pT – показатель титрования индикатора; V_0 – объем раствора определяемого вещества; V_T – объем раствора титранта в конечной точке титрования; C_0 – молярная концентрация эквивалента определяемого вещества.

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

4.2. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

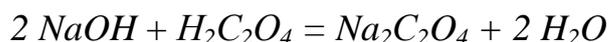
Работа 5. Определение содержания серной кислоты в растворе

Определение массы серной кислоты в водном растворе основано на титровании этого раствора раствором щелочи ($NaOH$ или KOH). Благодаря большому скачку рН на кривой титрования сильной кислоты сильным основанием и тому, что точка эквивалентности соответствует рН 7.0, титрование можно проводить с индикаторами, значения рТ которых лежат как в области рН < 7.0, так и при рН > 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 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора.



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

Реактивы. Щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, кр. Гидроксид натрия $NaOH$ (или гидроксид калия KOH), 2 М раствор. Фенолфталеин, 0.1% раствор в 70%-ном этиловом спирте. Метилловый оранжевый, 0.1% водный раствор.

Выполнение работы.

1. Перед началом работы студенты строят кривую титрования сильной кислоты сильным основанием. Исходные данные (концентрации титранта -

щелочи C_B и раствора определяемого вещества - кислоты C_A , объем V_A аликвоты определяемого вещества -кислоты) для расчетов и построения кривой титрования студенты получают в качестве задания у преподавателя.

Расчет величины рН для построения кривой титрования без учета изменения объема раствора проводится с использованием следующих формул.

До начала титрования

$$pH = -\lg C_A \quad (48)$$

При титровании до точки эквивалентности (в растворе избыток кислоты)

$$pH = -\lg [C_A (1 - f)] \quad (49)$$

В точке эквивалентности при $f = 1.0$

$$pH = 1/2 pK_w = 7.0 \quad (50)$$

После точки эквивалентности (в растворе избыток щелочи)

$$pH = 14 + \lg [C_B (f - 1)] \quad (51)$$

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 7.

Таблица 7. Титрование сильной кислоты (название кислоты, $C_A = \underline{\quad}$, $V_A = \underline{\quad}$) сильным основанием ($NaOH$, $C_B = \underline{\quad}$)

f	рН	V_B , мл (V_{NaOH})	f	рН	V_B , мл (V_{NaOH})
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 построить кривую титрования – зависимость рН от объема добавленного титранта V_{NaOH} или от степени оттитрованности f .

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

3. По скачку рН на кривой титрования и значениям рТ кислотно-основных индикаторов выбрать подходящий индикатор (табл. 5) для титрования.

4. Вычислить индикаторную ошибку для фенолфталеина и метилового оранжевого по соответствующим формулам, приведенным в таблице 6. Оценить 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 $NaOH$ с концентрацией $0.1 M$, объемом 300 мл методом разбавления из более концентрированного $2 M$ бескарбонатного раствора $NaOH$. (Карбонат-ион должен быть предварительно удален из концентрированного раствора щелочи.)

Необходимый объем концентрированного раствора рассчитывается по формуле

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

Раствор готовят в склянке объемом $300 - 500 \text{ мл}$. Рассчитанный объем концентрированного раствора $NaOH$ отмеряется мерным цилиндром и разбавляется водой до 300 мл .

1.2. Первичный стандартный раствор – раствор щавелевой кислоты

Рассчитывается навеска стандартного вещества $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ для приготовления раствора с концентрацией $0.1 M$ ($1/2 H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$), объемом 250.0 (или 200.0) мл по формуле

$$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)_{\text{расчет}} = C(H_2C_2O_4) \cdot M(1/2, H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot V_{p-pa} \quad (53)$$

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

Вычисляют молярную концентрацию эквивалентов щавелевой кислоты

$$C(1/2, H_2C_2O_4) = \frac{m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)_{\text{взвеш}}}{M(1/2, H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot V_{\kappa}} \quad (54)$$

где V_{κ} – объем колбы, л.

Вычислить случайную инструментальную погрешность (относительную и абсолютную) при приготовлении стандартного раствора щавелевой кислоты (см. часть 1, Обработка результатов анализа методами математической статистики).

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

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

$$\frac{s_C}{C(1/2, H_2C_2O_4)} = \sqrt{\left(\frac{s_m}{m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)_{\text{взвеш}}}\right)^2 + \left(\frac{s_M}{M}\right)^2 + \left(\frac{s_{V_{\kappa}}}{V_{\kappa}}\right)^2} \quad (55)$$

Максимальные значения абсолютных погрешностей массы (s_m), калибровки объема колбы ($s_{V_{\kappa}}$) даны в табл. 3.

Вычислим $M(1/2, H_2C_2O_4 \cdot H_2O)$ и s_M . Погрешности M элементов принять равными единице в последнем знаке.

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

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

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

Подставив значения в формулу (55), получим относительную погрешность:

$$\frac{s_C}{C(1/2, H_2C_2O_4)} = \sqrt{\left(\frac{0.0002}{1.2607}\right)^2 + \left(\frac{1.0 \cdot 10^{-3}}{63.033}\right)^2 + \left(\frac{0.2}{200.0}\right)^2} = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ или } 0.10\%$$

Абсолютная погрешность равна:

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

Именно эта цифра позволяет рассчитывать концентрацию стандартных растворов до четвертого знака после запятой.

2. Стандартизация раствора щелочи по щавелевой кислоте методом титрования

Точную концентрацию приготовленного раствора щелочи устанавливают титрованием в присутствии индикатора фенолфталеина (см. часть 2.2, Техника выполнения анализа). Раствор щелочи $NaOH$ (или KOH) помещают в бюретку и закрывают бюретку 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 бледной малиновой окраски, которая устойчива примерно в течении 30 с.

Титрование проводят не менее 3-х раз до получения трех сходящихся результатов. Результаты титрования записываются в таблицу 8.

Таблица 8. Титрование раствора щелочи раствором $H_2C_2O_4$, $C(1/2, H_2C_2O_4) = \text{---}$

№ п/п	$V(H_2C_2O_4)$, <i>мл</i>	$V(NaOH)$, <i>мл</i>	$C(NaOH)$, <i>моль/л</i>	$C(NaOH)_{cp}$, <i>моль/л</i>
1				
2				
3				
...				

Рассчитывают молярную концентрацию щелочи:

$$C(NaOH) = \frac{C(f, H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4)}{V(NaOH)} \quad (56)$$

Рассчитывают среднее арифметическое значение $C(NaOH)_{cp}$. Вычисления записывают в таблицу 8.

3. Определение серной кислоты в растворе

Определение содержания серной кислоты проводят титрованием щелочью в присутствии индикатора метилового оранжевого. Студент получает у лаборанта контрольный раствор серной кислоты в мерной колбе. Раствор в колбе доводят водой до метки и тщательно перемешивают, закрыв колбу пробкой.

В бюретку помещают стандартный раствор щелочи. Бюретку закрывают пробкой, снабженной трубкой с натронной известью. Отбирают аликовоту 10.00 (или 20.00) *мл* контрольного раствора серной кислоты в коническую колбу для титрования и приливают 1 – 2 капли метилового оранжевого.

Титруют раствором щелочи сначала быстро, а под конец – 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, 1 каплю метилового оранжевого и 1 – 2 капли 0.1 М раствора серной кислоты.

Титрование проводят не менее 3-х раз до получения трех сходящихся результатов. Результаты титрования записываются в таблицу 9.

Таблица 9. Титрование раствора H_2SO_4 раствором щелочи, $C(NaOH) = \underline{\hspace{2cm}}$

№ п/п	$V(H_2SO_4), \text{мл}$	$V(NaOH), \text{мл}$	$C(1/2, H_2SO_4), \text{моль/л}$	$m(H_2SO_4), \text{г}$
1				
2				
3				
...				

Рассчитывают молярную концентрацию эквивалентов серной кислоты, пользуясь формулой (29), и массу серной кислоты в растворе

$$C(1/2, H_2SO_4) = \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH)}{V(H_2SO_4)} \quad (58)$$

$$m(H_2SO_4) = C(1/2, H_2SO_4) \cdot M(1/2, H_2SO_4) \cdot V_k$$

С учетом формулы (58) масса кислоты рассчитывается по формуле

$$m(H_2SO_4) = \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH)}{1000} \cdot M(1/2, H_2SO_4) \cdot \frac{V_k}{V_n} \quad (59)$$

Результаты обработайте методами математической статистики, рассчитайте:

1. среднее значение $\bar{m}(H_2SO_4)$, формула (2);
2. дисперсию, формула (5);
3. стандартное отклонение, формула (3);
4. погрешность, формула (7);
5. доверительный интервал для $P=0.95$, формула (6), табл.2 приложения;
6. результаты анализа представьте в виде

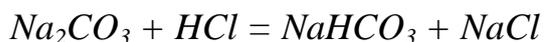
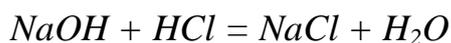
$$m(H_2SO_4) = \bar{m}(H_2SO_4) \pm \delta$$

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

Карбонат-ион является двухосновным основанием с константами основности, равными $K_{b,1} = 2.1 \cdot 10^{-4}$ и $K_{b,2} = 2.2 \cdot 10^{-8}$. 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 эквивалентности (pH 4.25) гидрокарбонат-ионы переходят в угольную кислоту.

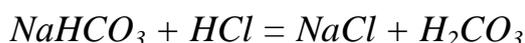
Определение содержания $NaOH$ и Na_2CO_3 при их совместном присутствии в растворе основано на титровании этой смеси раствором хлороводородной кислоты HCl с двумя индикаторами – фенолфталеином и метиловым оранжевым. Индикаторы применяются последовательно, что позволяет фиксировать сначала первую, а затем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

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



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

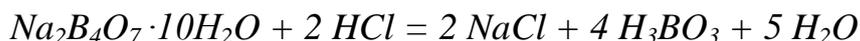


Изменение желтой окраски метилового оранжевого на оранжевую свидетельствует о том, что реакция полностью завершилась.

Разность объемов кислоты $[V_2(HCl) - V_1(HCl)]$, затраченных на титрование смеси с метиловым оранжевым и фенолфталеином, соответствует половине количества $NaCO_3$, присутствующего в растворе. Удваивая эту разность, получают объем кислоты, эквивалентный количеству всего карбоната натрия. Вычитая разность $[V_2(HCl) - V_1(HCl)]$ из объема $V_1(HCl)$ кислоты, 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 мето-

дом отдельных навесок основана на титровании точной навески буры раствором кислоты в присутствии метилового оранжевого:



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

Реактивы. Хлороводородная кислота HCl 2М раствор. Тетраборат натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (кр.). Фенолфталеин, 0.1% раствор в 70%-ном этиловом спирте. Метилоранжевый, 0.1% водный раствор.

Выполнение работы.

1. Перед началом работы студенты строят кривую титрования карбоната натрия хлороводородной кислотой. Исходные данные: молярные концентрации $C(Na_2CO_3)$ и раствора титранта $C(HCl)$, объем аликвоты определяемого вещества $V(Na_2CO_3)$ для расчетов и построения кривой титрования студенты получают в качестве задания у преподавателя. Ступенчатые константы кислотности угольной кислоты равны $K_{a,1} = 4.5 \cdot 10^{-7}$ и $K_{a,2} = 4.8 \cdot 10^{-11}$.

Расчет величины рН для построения кривой титрования без учета изменения объема раствора проводится с использованием следующих формул.

До начала титрования

$$pH = 7 + 1/2 (\lg C_{Na_2CO_3} + pK_{a,2}) \quad (61)$$

При титровании до первой точки эквивалентности

$$pH = pK_{a,2} - \lg \left(\frac{C_{NaHCO_3}}{C_{Na_2CO_3}} \right) = pK_{a,2} - \lg \left(\frac{f}{1-f} \right) \quad (62)$$

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

$$f = \frac{n(HCl)}{n(Na_2CO_3)} = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl)}{C(1, Na_2CO_3) \cdot V(Na_2CO_3)} \quad (63)$$

В первой точке эквивалентности при $f = 1.0$

$$pH = 1/2 (pK_{a,1} + pK_{a,2}) \quad (64)$$

После первой точки эквивалентности до второй точки эквивалентности

$$pH = pK_{a,1} - \lg \left(\frac{C_{H_2CO_3}}{C_{NaHCO_3}} \right) = pK_{a,1} - \lg \left(\frac{f-1}{2-f} \right) \quad (65)$$

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

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

$$pH = 1/2 (pK_{a,1} - \lg C_{Na_2CO_3}) \quad (66)$$

После второй точки эквивалентности

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

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

По полученным данным строят кривую титрования – зависимость рН от объема добавленного титранта V_{HCl} или от степени оттитрованности f .

Таблица 10. Титрование карбоната натрия Na_2CO_3 , $C(Na_2CO_3) = \underline{\hspace{1cm}}$, $V(Na_2CO_3) = \underline{\hspace{1cm}}$ сильной кислотой HCl $C(HCl) = \underline{\hspace{1cm}}$

f	рН	$V_{HCl}, \text{мл}$	F	рН	$V_{HCl}, \text{мл}$
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		

2. Определить два скачка рН на кривой титрования (с учетом недотитрованности и перетитрованности раствора карбоната натрия вблизи первой и второй точки эквивалентности на 0.1%).

3. По скачкам рН на кривой титрования и значениям рТ кислотно-основных индикаторов выбрать подходящие индикаторы (табл. 5) для титрования.

4. Вычислить индикаторную ошибку для фенолфталеина и метилового оранжевого (табл. 6). Оценить возможность применения фенолфталеина и метилового оранжевого для данного титрования.

Экспериментальная часть

1. Приготовление растворов

1.1. Рабочий раствор хлороводородной кислоты

Готовят раствор HCl с концентрацией 0.1 М, объемом 300 мл методом разбавления из более концентрированного 2 М раствора кислоты HCl . Необходимый объем концентрированной кислоты рассчитывается по формуле

$$V(HCl)_{\text{конц}} = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl)}{C(HCl)_{\text{конц}}} \quad (68)$$

Раствор готовят в склянке объемом 300 – 500 мл.

1.2. Первичные стандартные растворы – растворы тетрабората натрия

Расчет массы навески буры на одно титрование (расход кислоты ~20 мл) проводят по уравнению

$$m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot M(1/2, Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \quad (69)$$

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

Навески количественно переносят в конические колбы для титрования. В каждую колбу приливают приблизительно по 20 мл дистиллированной воды, перемешивают 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 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ титрованием в присутствии индикатора метилового оранжевого (см. часть 2.2, Техника выполнения анализа). Раствор кислоты HCl помещают в бюретку. Титруют растворы буры, приготовленные в колбах для титрования. Кислоту приливают сначала быстро (до ~15 мл), перемешивая круговыми движениями содержимое колбы, а затем медленно по каплям до перехода окраски от желтой к оранжевой.

Результаты титрования записываются в таблицу 11.

Таблица 11. Титрование раствора HCl раствором $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

№ 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

$$C(HCl) = \frac{m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \cdot 1000}{M(1/2, Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \cdot V(HCl)} \quad (70)$$

Полученные данные записывают в таблицу 11.

Результат анализа по определению концентрации необходимо представить в виде доверительного интервала с доверительной вероятностью 0.95. (см. часть 1, Обработка результатов анализа методами математической статистики). Для этого следует проверить наличие промахов по Q-критерию – формула (1), рассчитать среднее арифметическое $C(HCl)_{cp}$ 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 записать в таблицу:

$C(HCl)_{cp}$, моль/л	s^2	S	δ

$$C(HCl) = [C(HCl)_{cp} \pm \delta], \text{ моль/л}$$

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. Раствор в колбе разбавляют до метки дистиллированной водой, не содержащей углекислоты, и тщательно перемешивают, закрыв колбу пробкой.

Бюретку заполняют титрованным раствором хлороводородной кислоты HCl . В колбу для титрования помещают аликвоту 10.00 (или 20.00) мл анализируемого раствора 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 табл. 12) отсчет по бюретке $V_1(HCl)$, прибавляют в колбу 1 – 2 капли метилового оранжевого и *продолжают* титрование до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую. Производят второй отсчет по бюретке $V_2(HCl)$. Титрование проводят до получения трех – четырех сходящихся результатов.

Массу каждого из компонентов анализируемой смеси рассчитывают по формулам

$$m(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot \{V_1(\text{HCl}) - [V_2(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})]\}}{1000} \cdot M(\text{NaOH}) \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_n} \quad (71)$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot 2 \cdot [V_2(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})]}{1000} \cdot M(1/2, \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_n} \quad (72)$$

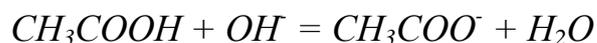
Таблица 12. Титрование смеси соды Na_2CO_3 и щелочи NaOH раствором кислоты HCl , $C(\text{HCl}) = \underline{\hspace{2cm}}$, $V_{\kappa} = \underline{\hspace{2cm}}$, $V_n = \underline{\hspace{2cm}}$

№ п/п	V_{κ} , мл	V_n , мл	$V_1(\text{HCl})$, мл	$V_2(\text{HCl})$, мл	$m(\text{NaOH})$, г	$m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, г
1						
2						
3						

Обработать 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. Желудочный сок является смесью сильной соляной кислоты и слабых органических кислот. Соляную и уксусную кислоты ($K_a = 1.75 \cdot 10^{-5}$) можно оттитровать отдельно из одного раствора при титровании его щелочью.

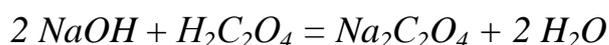


При титровании смеси сильной и слабой кислот, на кривой титрования будет наблюдаться два скачка титрования. Сначала оттитровывается сильная соляная кислота (в точке эквивалентности рН 7.0), затем слабая уксусная кислота (в точке эквивалентности рН 8.9). Для определения первой и второй точки эквивалентности можно использовать два индикатора. Поскольку скачок рН 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 используют индикатор, который меняет окраску вблизи рН 8.9 (например, фенолфталеин).

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

Раствор щелочи ($NaOH$) стандартизуется предварительно по щавелевой кислоте.



Цель работы. Определение соляной кислоты и уксусной кислоты при их совместном присутствии в растворе методом кислотно-основного титрования.

Реактивы. Щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, кр. Гидроксид натрия $NaOH$ (или гидроксид калия KOH), 2 М раствор. Фенолфталеин, 0.1% раствор в 70%-ном этиловом спирте. Метилловый оранжевый, 0.1% водный раствор.

Выполнение работы.

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

Расчет величины рН для построения кривой титрования без учета изменения объема раствора проводится с использованием следующих формул. Результаты расчетов записывают в таблицу 13.

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)

$$pH = 14 + \lg [C_{NaOH} (f - 1)] \quad (77)$$

Таблица 13. Титрование раствора CH_3COOH , $C(CH_3COOH) = \text{---}$,
 $V(CH_3COOH) = \text{---}$ раствором $NaOH$, $C(NaOH) = \text{---}$

f	pH	$V_B, \text{мл}$ (V_{NaOH})	Состав раствора	f	pH	$V_B, \text{мл}$ (V_{NaOH})	Состав раствора
0			CH_3COOH	1.001			$NaOH$
0.5			CH_3COOH , CH_3COO^-	1.01			– // –
0.9			– // –	1.1			– // –
0.99			– // –	1.5			– // –
0.999			– // –	1.9			– // –
1.0			CH_3COO^-	2.0			– // –

По полученным данным построить кривую титрования – зависимость pH от объема добавленного титранта V_{NaOH} или от степени оттитрованности f .

2. Определить 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 выбрать подходящий индикатор (табл. 5) для титрования.

4. Вычислить индикаторную ошибку для фенолфталеина по одной из формул, приведенных в таблице 6. Оценить возможность применения фенолфталеина для данного титрования.

Экспериментальная часть

1. Приготовление растворов

0.1 M раствор гидроксида натрия и стандартный 0.1000 M ($1/2 H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) раствор щавелевой кислоты готовятся аналогично, как описано в работе 5.

2. Стандартизация раствора щелочи по щавелевой кислоте методом пипетирования. Определение точной концентрации гидроксида натрия проводится по методике, описанной в работе 5.

3. Определение соляной кислоты и уксусной кислоты

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

Бюретку заполняют титрованным раствором гидроксида натрия. В колбу для титрования помещают аликвоту 10.00 (или 20.00) мл анализируемого раствора и 1 – 2 капли индикатора метилового оранжевого. Раствор титруют кислотой до изменения розовой окраски в желтую от одной капли добавленного титранта. Записывают (в табл. 14) отсчет по бюретке объема $V_1(\text{NaOH})$, пошедшего на титрование смеси кислот с метиловым оранжевым. 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 отсчет по бюретке объема $V_2(\text{NaOH})$, пошедшего на титрование обеих кислот с фенолфталеином.

Титрование с двумя индикаторами проводят до получения не менее трех сходящихся результатов.

Таблица 14. Титрование смеси соляной и уксусной кислот раствором NaOH , $C(\text{NaOH}) = \text{_____}$

№ п/п	$V_k, \text{мл}$	$V_n, \text{мл}$	$V_1(\text{NaOH}),$ мл	$V_2(\text{NaOH}),$ мл	$m(\text{HCl}), \text{г}$	$m(\text{CH}_3\text{COOH}), \text{г}$
1						
2						
3						

Массу каждого из компонентов анализируемой смеси рассчитывают по формулам

$$m(\text{HCl}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V_1(\text{NaOH})}{1000} \cdot M(\text{HCl}) \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_n} \quad (78)$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot [V_2(\text{NaOH}) - V_1(\text{NaOH})]}{1000} \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_n} \quad (79)$$

Рассчитывают погрешность результатов анализа как показано в работе 5.

Работа 8. Определение аммиака в солях аммония методом обратного титрования

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



Непрореагировавшую щелочь титруют стандартным раствором щавелевой кислоты в присутствии фенолфталеина.

Цель работы. Определение массы аммиака в солях аммония методом обратного титрования.

Реактивы. Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кр. Гидроксид натрия NaOH 2 М раствор. Фенолфталеин, 0.1% раствор в 70%-ном этиловом спирте. Нитрат серебра AgNO_3 , 0.025 М раствор. Сульфат марганца MnSO_4 , 0.18 М раствор. Ацетат бензидина, насыщенный раствор в 30%-й CH_3COOH .

Экспериментальная часть

1. Приготовление растворов

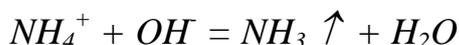
Раствор гидроксида натрия 0.1 М и стандартный раствор щавелевой кислоты 0.1000 М ($1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) готовятся, как описано в работе 5.

2. Стандартизация раствора щелочи по щавелевой кислоте методом пипетирования проводится по методике, описанной в работе 5. Отличие состоит в том, что в бюретку помещают щавелевую кислоту, а в колбу для титрования – щелочь, и 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. Затем добавляют пипеткой 50.00 мл стандартного раствора $NaOH$. 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.

Проверяют полноту разложения аммонийной соли при нагревании



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 15.

Таблица 15. Титрование раствора $NaOH$ раствором $H_2C_2O_4$, $C(H_2C_2O_4) = \underline{\hspace{2cm}}$

№ п/п	$V_k(NH_4Cl)$, мл	$V_n(NH_4Cl)$, мл	$V(NaOH)$, мл	$V(H_2C_2O_4)$, мл	$m(NH_3)$, г
1		20	50		
2		20	50		
3		20	50		

Массу аммиака рассчитывают по формуле (80)

$$m(NH_3) = \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH) - C(1/2, H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4)}{1000} \cdot M(NH_3) \cdot \frac{V_k}{V_n}$$

Результаты обрабатывают методами математической статистики (см. работу 5).

4.3. Контрольные вопросы

1. Какие основные требования предъявляются к химическим реакциям в титриметрическом анализе?
2. Приведите классификацию 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 стандарта. 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. В чем заключается метод пипетирования и метод отдельных навесок? Приведите формулы для расчета 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 $NaOH$, HCl ? Приведите уравнения реакций.
10. Что называется титром по определяемому веществу?
11. Что называется кривой титрования? В каких координатах строят кривую титрования в методе 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 тимолфталейном, бромфеноловым синим?

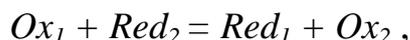
15. Какие факторы влияют на вид кривой титрования (величина скачка, положение точки эквивалентности) в методе кислотно-основного титрования?
16. Какой вид имеет кривая титрования: а) раствора $NaOH$ раствором HCl ; б) раствора NH_3 раствором HCl ; в) раствора CH_3COOH раствором $NaOH$?
17. Как изменится вид кривой титрования при изменении концентрации 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 кислот 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, серную кислоты?
21. Можно ли выполнить раздельное определение азотной и хлороводородной кислот при титровании а) в воде; б) в ледяной уксусной кислоте?

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



можно представить в виде полуреакций:



Как титрант, так и титруемое вещество может быть любым из участников этих полуреакций.

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

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

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

где E – равновесный электродный потенциал; E_1^0, E_2^0 – стандартные электродные потенциалы; n_1, n_2 – число переданных электронов; Ox_1, Red_1, Ox_2, Red_2 – соответственно окисленная и восстановленная форма 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 для расчета равновесного потенциала системы можно использовать и уравнение (81), и уравнение (82). При построении кривой титрования до точки эквивалентности удобно использовать уравнение для полуреакции с участием титруемого вещества, после точки эквивалентности – уравнение полуреакции с участием титранта. Действительно, до точки эквивалентности легко найти концентрации окисленной и восстановленной формы титруемого вещества, поскольку количество сопряженной формы, образовавшейся при титровании, равно количеству добавленного титранта. После точки эквивалентности картина обратная, легко найти концентрации окисленной и восстановленной формы титранта. В результате титрования образуется столько же сопряженной формы титранта, сколько титруемого вещества содержалось в исходном растворе.

При построении кривых окислительно-восстановительного титрования равновесный потенциал системы до начала титрования не рассчитывается, в связи с тем, что в анализируемом растворе известна концентрация только одной из сопряженных форм титруемого вещества. Для расчета потенциала системы (для расчета соотношения между окисленной и восстановленной формой) используют степень оттитрованности f . Для расчета степени оттитрованности по формуле (43) используются молярные концентрации эквива-

лентов. В окислительно-восстановительных реакциях фактор эквивалентности f окислителя и восстановителя определяется числом n принятых или отданных электронов ($f=1/n$).

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 рН влияет на величину скачка титрования, если в полуреакциях окисления – восстановления участвуют ионы водорода. Концентрация ионов водорода входят в уравнение Нернста для расчета равновесного потенциала системы. В этом случае вместо стандартного потенциала использую формальный

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

где m – стехиометрический коэффициент при H^+ . Знак («+» или «-») в формуле зависит от того, какая форма протонируется окисленная или восстановленная; в первом случае «+», во втором «-».

Окислительно-восстановительное титрование подразделяется на два вида – титрование без индикатора и с использованием индикаторов. 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 иодометрических 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

В зависимости от используемого титранта методы окислительно-восстановительного титрования подразделяются на иодометрию, перманганатомет-

рию, броматометрию и дихроматометрию, в которых титрантами являются соответственно I_2 , $KMnO_4$, $KBrO_3$ и $K_2Cr_2O_7$.

Таблица 16. Примеры окислительно-восстановительных индикаторов

Индикатор	Переход окраски	E, B (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

6.2. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

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

В сильноокислой среде перманганат-ион 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)



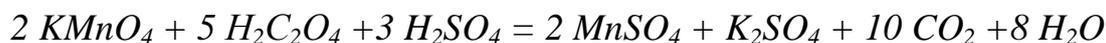
Конечную точку эквивалентности определяют без индикатора по появлению собственной фиолетовой окраски перманганат-иона.

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 и в результате протекания окислительно-восстановительных процессов в растворе. Затем устанавливают точную концентрацию раствора $KMnO_4$ титрованием по первичному стандарту.

Хранить раствор перманганата необходимо в темноте или в склянке из темного стекла, так как свет ускоряет его разложение



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



Реакция является автокаталитической, для ее начала в растворе необходимо присутствие в растворе хотя бы следов Mn^{2+} . В начале титрования, когда концентрация Mn^{2+} мала, реакция протекает очень медленно. Для увеличения скорости реакции растворы титруют горячими. Когда же концентрация Mn^{2+} достигает определенной величины, реакция протекает с большей скоростью.

При использовании раствора перманганата калия в качестве титранта можно определять железо, пероксид водорода, оксалаты. Титрование железа (II) основано на реакции



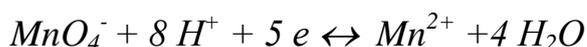
Цель работы. Определение массы железа (II) в растворе соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ методом перманганатометрического титрования.

Реактивы. Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кр. Перманганат калия KMnO_4 0.2 М (1/5 KMnO_4) раствор. Серная кислота H_2SO_4 1 М раствор.

Выполнение работы.

1. Построение кривой титрования железа (FeSO_4) раствором перманганата калия по заданию преподавателя (молярные концентрации эквивалентов растворов FeSO_4 и KMnO_4 , объем $V(\text{FeSO}_4)$ аликвоты раствора соли Мора). Концентрацию серной кислоты 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



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 формы, которое не изменяется при разбавлении.

Расчет потенциала системы E для построения кривой титрования проводится с использованием следующих формул.

До точки эквивалентности (потенциалоопределяющая система Fe^{3+}/Fe^{2+})

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

В точке эквивалентности $f=1.0$

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

После точки эквивалентности (потенциалоопределяющая система MnO_4^-/Mn^{2+})

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

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

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

Таблица 17. Значения E при титровании раствора $FeSO_4$ $C(FeSO_4) = \underline{\hspace{2cm}}$, $V(FeSO_4) = \underline{\hspace{2cm}}$ раствором $KMnO_4$ $C(1/5, KMnO_4) = \underline{\hspace{2cm}}$ в 1 М растворе H_2SO_4

f	E, B	$V(KMnO_4), мл$	f	E, B	$V(KMnO_4), мл$
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 построить кривую титрования – зависимость E от объема добавленного титранта $V(KMnO_4)$ или от степени оттитрованности f .

Определить скачок рН 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 $KMnO_4$ с концентрацией 0.02 М (1/5 $KMnO_4$), объемом 250 (или 200) мл методом разбавления из более концентрированного 0.2 М (1/5 $KMnO_4$) раствора $KMnO_4$, выдержанного в течение не менее 10 дней.

Объем концентрированного раствора рассчитывается по формуле

$$V(KMnO_4)_{\text{конц}} = \frac{C(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4)}{C(KMnO_4)_{\text{конц}}} \quad (87)$$

Раствор готовят в склянке объемом 300 – 500 мл. Рассчитанный объем концентрированного раствора $KMnO_4$ отмеряется мерным цилиндром и разбавляется водой до 250 (или 200) мл.

1.2. Первичный стандартный раствор – раствор щавелевой кислоты

Рассчитывается навеска стандартного вещества $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ для приготовления раствора с концентрацией 0.02 М (1/5 $KMnO_4$), объемом 250.0 (или 200.0) мл по формуле

$$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)_{\text{расчет}} = C(H_2C_2O_4) \cdot M(1/2, H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot V_{p-pa} \quad (88)$$

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

Вычисляют молярную концентрацию эквивалентов щавелевой кислоты

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

где V_k – объем колбы, л.

2. Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте методом титрования

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 10.00 мл стандартного раствора $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ и титруют этот горячий раствор раствором перманганата калия. (Раствор перманганата калия наливают в бюретку.) В начале титрования капли перманганата калия обесцвечиваются медленно, поэтому следующую каплю раствора $KMnO_4$ следует прибавлять после того, как совершенно исчезнет окраска от предыдущей капли, затем скорость титрования увеличивается. Титрование заканчивают при появлении бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Титрование проводят не менее 3-х раз до получения трех сходящихся результатов. Результаты титрования записываются в таблицу 18.

Таблица 18. Титрование раствора $H_2C_2O_4$ раствором $KMnO_4$, $C(1/2, H_2C_2O_4) = \text{---}$

№ 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	$T_{cp}(KMnO_4/Fe^{2+})$, г/мл
1					
2					
3					
...					

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

$$C(1/5, KMnO_4) = \frac{C(1/2, H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4)}{V(KMnO_4)_{cp}} \quad (90)$$

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

Рассчитывают среднее арифметическое значение $T_{cp}(KMnO_4/Fe^{2+})$.

Вычисления записывают в таблицу 18.

3. Определение 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 $KMnO_4$. Аликвотную часть анализируемого раствора 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 30с. Титруют до трех сходящихся результатов, которые записывают в таблицу 19.

Рассчитывают массу железа (II) в анализируемом растворе

$$m(Fe^{2+}) = T(KMnO_4 / Fe^{2+}) \cdot V(KMnO_4) \cdot \frac{V_k}{V_n} \quad (93)$$

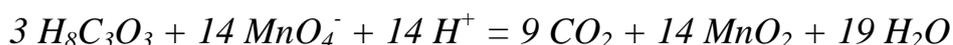
Таблица 19. Титрование раствора соли Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ раствором перманганата калия, $T(KMnO_4/Fe^{2+}) = \underline{\hspace{2cm}}$

№ п/п	$V_k, \text{ мл}$	$V_n, \text{ мл}$ ($V_{(NH_4)_2Fe(SO_4)_2}$)	$V(KMnO_4), \text{ мл}$	$m(Fe^{2+}), \text{ г}$
1				
2				
3				

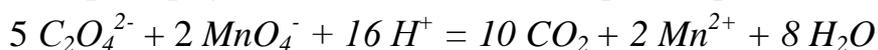
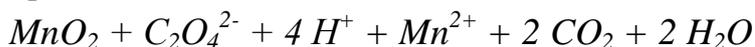
Результаты определения массы железа обрабатывают методами математической статистики (см. работу 5).

Работа 10. Определение содержания глицерина в водном растворе

Определение содержания глицерина в водном растворе основано на реакции



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, раствор нагревают, при этом глицерин окисляется. Затем добавляют избыток стандартного раствора оксалата натрия для растворения осадка MnO_2 и восстановления $KMnO_4$, не вступившего во взаимодействие с глицерином.



Избыток $Na_2C_2O_4$ оттитровывается стандартным раствором перманганата калия.

Цель работы. Определение массы глицерина $H_8C_3O_3$ в водном растворе методом перманганатометрического титрования.

Реактивы. Оксалат натрия $Na_2C_2O_4$, кр. Перманганат калия $KMnO_4$ 0.2 М (1/5 $KMnO_4$) раствор. Серная кислота H_2SO_4 1 М раствор.

Выполнение работы.

Экспериментальная часть

1. *Приготовление растворов.* Рабочий раствор перманганата калия $C(1/5, KMnO_4) = 0.02$ моль/л и первичный стандартный раствор – 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 калия по оксалату натрия методом пипетирования* – (см. работу 9).

3. *Определение массы глицерина в водном растворе*

Анализируемый водный раствор глицерина в мерной колбе вместимостью $V_k = 100.0$ (или 200.0) мл доводят водой до метки и перемешивают. Раствор $KMnO_4$ наливают в бюретку. В колбу для титрования вносят пипеткой $V_n = 10.00$ мл анализируемого раствора, из бюретки добавляют $V_l = 10.00$ мл стандартного раствора перманганата калия и вносят цилиндром 20 – 25 мл 1 М раствора серной кислоты H_2SO_4 . Полученную смесь нагревают на плитке с асбестовой сеткой в течение 15 – 20 мин.

Затем 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 и восстановление избытка перманганата калия и раствор обесцвечивается.

После этого избыток оксалата натрия оттитровывают раствором перманганата калия, определяют объем V_2 раствора $KMnO_4$, пошедший на титрование. Титрование проводят не менее 3-х раз, результаты записывают в таблицу.

Массу глицерина $m(H_8C_3O_3)$ в растворе рассчитывают по формуле (94)

$$m = \frac{C\left(\frac{1}{5}, KMnO_4\right)V(KMnO_4) - C\left(\frac{1}{2}, Na_2C_2O_4\right)V(Na_2C_2O_4)}{1000} \cdot M\left(\frac{1}{14}, H_8C_3O_3\right) \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_n}$$

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

Результаты обработать методами математической статистики (см. работу 5).

Работа 11. Определение содержания меди в растворе методом иодометрического титрования

Иодометрический метод титрования основан на протекании полуреакции

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

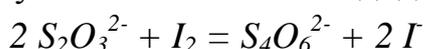
Приведенное выше уравнение является схематичным, поскольку на практике для увеличения растворимости I_2 используют растворы I_2 в KI , а в этой системе образуются иодидные комплексы типа I_3^- . Однако образование I_3^- существенно не изменяет величину стандартного окислительно-восстановительного потенциала.

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

Методы иодометрического титрования можно подразделить на две группы:

1. методы, основанные на прямом окислении веществ раствором иода (точнее I_2 в концентрированном растворе KI); используются для определения восстановителей;

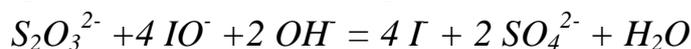
2. методы, в которых окисляется иодид-ион с последующим титрованием выделившегося иода; используются для определения окислителей. В данной лабораторной работе используется второй метод. Иод, выделившийся в результате окисления иодид-ионов, титруют тиосульфатом натрия



В качестве индикатора в иодометрии применяют свежеприготовленный 1%-ный раствор крахмала. При взаимодействии крахмала с иодом 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 иодометрические реакции обратимы, только при создании определенных условий они могут протекать практически до конца. Необходимые условия иодометрических определений следующие.

1. Иод – 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 иода уже оттитровано (перед достижением конечной точки титрования), иначе крахмал образует прочное соединение с избытком иода, что ведет к перерасходу тиосульфата натрия.
3. Иодометрическое определение нельзя проводить в щелочной среде, так как иод реагирует со щелочами. Это недопустимо, так как образующийся ион IO^- окисляет тиосульфат частично до сульфата



4. Растворимость иода в воде мала (~ 0.2 г/л), поэтому при иодометрических 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 иода тиосульфатом.
5. Скорость реакции между определяемым окислителем и иодид-ионами оказывается обычно недостаточной. Поэтому к титрованию выделившегося иода приступают лишь через некоторое время после прибавления окислителя.
6. Реакционную смесь хранят в темноте, так как свет ускоряет в кислых растворах побочную реакцию окисления иодид-ионов до иода кислородом воздуха



Для определения количества иода, выделившегося в результате окисления иодид-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. Он является соединением сравнительно неустойчивым, например, реагирует с угольной кислотой, растворенной в воде. Вследствие этого концентрация раствора сначала несколько возрастает, затем медленно уменьшается вследствие 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 через ~10 дней после приготовления.

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

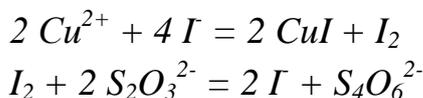
Иодометрия является достаточно универсальным методом. Иодометрическим титрованием можно определять восстановители, окислители, кислоты и вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, но реагирующие с окислительно-восстановительными системами. Рабочий раствор иода используется в 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 и других анализах. Методом иодометрического титрования анализируют многие органические и неорганические лекарственные вещества – иод, перманганат калия, арсенат калия, сульфат меди, формалин, антипирин, витамин С и др.

Цель работы. Определение меди в растворе сульфата меди (II) методом иодометрии.

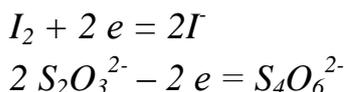
Реактивы. Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, кр. Серная кислота H_2SO_4 1 М раствор. Иодид калия KI 10 %-ный раствор. Крахмал 1%-ный раствор, свежеприготовленный. Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ 0.2 М раствор.

Выполнение работы.

1. Определение меди (II) основано на ее химическом взаимодействии с иодид-ионами; при этом взаимодействии выделяется иод в количестве эквивалентном количеству меди. Затем этот иод оттитровывается раствором тиосульфата натрия:



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



Суммарная реакция: $2 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{I}^- + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2 \text{CuI} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

Студент строит кривую титрования (по методу замещения) раствора сульфата меди (II) раствором тиосульфата натрия по заданию преподавателя (молярные концентрации эквивалентов растворов CuSO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, объем $V(\text{CuSO}_4)$ аликвоты раствора сульфата меди). В условиях конкретной задачи необходимо построить кривую титрования I_2 , концентрация которого после выделения равна исходной концентрации Cu^{2+} . Потенциалы системы E рассчитываются по следующим формулам.

До точки эквивалентности (потенциалоопределяющая система $\text{I}_2/2\text{I}^-$)

$$E = E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg \frac{1}{[\text{I}^-]^2} = E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 + 0.059 \lg \frac{1-f}{f} \quad (95)$$

В точке эквивалентности при $f = 1.0$

$$E = \frac{2 \cdot E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 + 2 \cdot E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0}{2 + 2} \quad (96)$$

После точки эквивалентности (потенциалоопределяющая система $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)

$$E = E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} = E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 + 0.059 \lg \frac{1}{f-1} \quad (97)$$

где $f = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{C(\text{CuSO}_4) \cdot V(\text{CuSO}_4)}$ – степень оттитрованности; E^0 – стандартный электродный потенциал.

Результаты расчетов по формулам (95) – (97) заносят в таблицу 20.

По полученным данным построить кривую титрования – зависимость E от объема добавленного титранта $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ или от степени оттитрованности f .

Определить скачок рН на кривой титрования (с учетом недотитрованности и перетитрованности раствора $CuSO_4$ (I_2) на 0.1%).

Таблица 20. Значения E при титровании раствора $CuSO_4$ по методу замещения $C(CuSO_4) = ___$, $V(CuSO_4) = ___$ раствором $Na_2S_2O_3$ $C(Na_2S_2O_3) = ___$

f	E, B	$V(Na_2S_2O_3), \text{мл}$	F	E, B	$V(Na_2S_2O_3), \text{мл}$
0.0			1.0		
0.1			1.001		
0.5			1.01		
0.9			1.1		
0.99			1.5		
0.999			2.0		

Экспериментальная часть

1. Приготовление растворов

1.1. Рабочий раствор тиосульфата натрия

Готовят раствор $Na_2S_2O_3$ с концентрацией 0.02 M , объемом 300 $мл$ методом разбавления из более концентрированного 0.2 M раствора $Na_2S_2O_3$, выдержанного в течение 10 дней. Объем концентрированного раствора $Na_2S_2O_3$ рассчитывается по формуле

$$V(Na_2S_2O_3)_{\text{конц}} = \frac{C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{C(Na_2S_2O_3)_{\text{конц}}} \quad (98)$$

Раствор готовят в склянке вместимостью 500 $мл$. Рассчитанный объем концентрированного раствора $Na_2S_2O_3$ отмеряется мерным цилиндром и разбавляется водой до 300 $мл$.

1.2. Первичный стандартный раствор – раствор дихромата калия

Навеска стандартного вещества $K_2Cr_2O_7$ для приготовления раствора с концентрацией 0.0200 M ($1/6 K_2Cr_2O_7$), объемом 250.0 (или 200.0) $мл$ рассчитывается по формуле

$$m(K_2Cr_2O_7)_{\text{расчет}} = C(K_2Cr_2O_7) \cdot M(1/6, K_2Cr_2O_7) \cdot V_{\kappa} \quad (99)$$

На аналитических весах взвешивают навеску $K_2Cr_2O_7$, приблизительно равную навеске, рассчитанной по формуле (99). Взвешенную навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250.0 (или 200.0) $мл$.

Навеску растворяют в небольшом количестве воды, доводят раствор в колбе до метки и перемешивают.

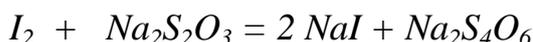
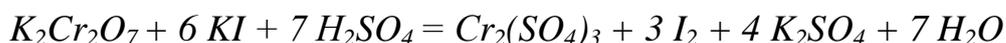
Вычисляют молярную концентрацию эквивалентов дихромата калия

$$C(1/6, K_2Cr_2O_7) = \frac{m(K_2Cr_2O_7)_{взвеш}}{M(1/6, K_2Cr_2O_7) \cdot V_k} \quad (100)$$

где V_k – объем колбы, л.

2. Стандартизация раствора тиосульфата натрия по дихромату натрия

К раствору $K_2Cr_2O_7$ добавляют избыток KI в кислой среде, при этом выделяется иод I_2 в количестве, эквивалентном количеству $K_2Cr_2O_7$. Выделившийся иод оттитровывается раствором $Na_2S_2O_3$.



В бюретку наливают раствор тиосульфата, и закрывают бюретку трубкой с натронной известью. В коническую колбу для титрования вместимостью 200 – 250 мл вносят мерным цилиндром 8 – 10 мл 1 М раствора серной кислоты, 5 – 7 мл 10%-ного раствора иодида калия (раствор должен оставаться бесцветным) и пипеткой 10.00 мл стандартного раствора дихромата калия.

Предварительным опытом необходимо убедиться, что при смешении растворов H_2SO_4 и KI не выделяется I_2 , т.е. раствор не буреет и не желтеет. Если это наблюдается, необходимо смешав в отдельной колбе нужные количества H_2SO_4 и KI , восстановить выделенный иод, 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 темном месте, прикрыв часовым стеклом. Затем снимают часовое стекло и ополаскивают его над колбой дистиллированной водой из промывалки. Затем в колбу добавляют 100 мл воды и титруют без индикатора раствором тиосульфата натрия до превращения темно-бурой окраски раствора в бледно-желтую. Затем добавляют 2 мл 1%-ного раствора крахмала, продолжают титровать до исчезновения синей окраски суспензии и перехода ее в белый цвет от одной капли $Na_2S_2O_3$.

Титрование ведут до получения 3-х сходящихся результатов. Все результаты записывают в таблицу 21.

Рассчитывают молярную концентрацию эквивалентов $Na_2S_2O_3$, пользуясь законом эквивалентов (29) и титр тиосульфата натрия по меди (II):

$$C(Na_2S_2O_3) = \frac{C(1/6, K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7)}{V(Na_2S_2O_3)_{cp}} \quad (101)$$

$$T(Na_2S_2O_3 / Cu^{2+}) = \frac{C(Na_2S_2O_3) \cdot M(Cu^{2+}) \cdot f(Cu^{2+})}{1000} \quad (102)$$

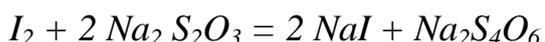
Рассчитывают среднее арифметическое значение $T_{cp}(Na_2S_2O_3 / Cu^{2+})$. Вычисления записывают в таблицу 21.

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	$T_{cp}(Na_2S_2O_3 / Cu^{2+})$ г/мл
1					
2					
3					
...					

3. Определение меди в растворе сульфата меди

Иодометрическое определение меди основано на реакциях



Для протекания первой реакции необходимо создать в растворе слабокислую среду для предотвращения образования гидроксокомплексов меди (II) и брать большой избыток иодида (для растворения иода).

Получают анализируемый раствор сульфата меди в мерной колбе вместимостью 250.0 (или 200.0) мл разбавляют до метки водой и перемешивают. Бюретку заполняют стандартным раствором $Na_2S_2O_3$ и закрывают трубкой с натронной известью. В колбу для титрования вносят цилиндром 2 мл 1 М раствора H_2SO_4 , 20 мл 10%-ного раствора KI (раствор должен оставаться бесцветным), вносят пипеткой аликвотную часть 10.00 мл анализируемого раствора меди и накрывают колбу часовым стеклом. Колбу оставляют на 5 мин в темноте. После этого оттитровывают раствор стандартным раствором тиосульфата натрия, прибавляя крахмал (несколько капель, ~1 мл) в самом

конце титрования, когда титруемая суспензия будет иметь светло-желтую окраску. Титруют при тщательном перемешивании до тех пор, пока синяя окраска, появившаяся после добавления крахмала, не исчезнет от одной капли $Na_2S_2O_3$. Титруют до трех сходящихся результатов, которые записывают в таблицу 22.

Таблица 22. Титрование раствора $CuSO_4$ раствором тиосульфата натрия, $T(Na_2S_2O_3/Cu^{2+}) = \underline{\hspace{2cm}}$

№ п/п	$V_k, \text{мл}$	$V_n, \text{мл}$	$V(Na_2S_2O_3), \text{мл}$	$m(Cu^{2+}), \text{г}$
1				
2				
3				

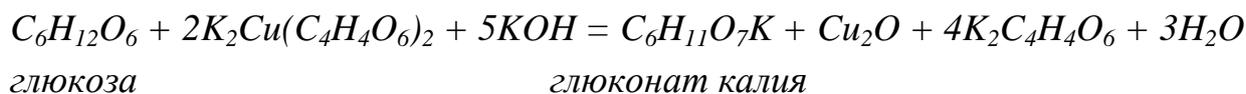
Рассчитывают массу меди (II) в анализируемом растворе

$$m(Cu^{2+}) = T(Na_2S_2O_3 / Cu^{2+}) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot \frac{V_k}{V_n} \quad (103)$$

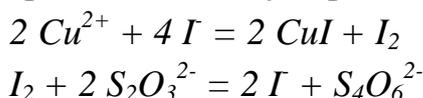
Проводят оценку полученного результата методами математической статистики, рассчитывают доверительный интервал (см. работу 5).

Работа 12. Определение содержания сахаров

Анализ основан на реакции восстановления сахарами меди (II) до меди (I) из тартратного комплекса



Соль меди (II) и тартрат калия $K_2C_4H_4O_6$ берут в избытке по отношению к сахару (глюкозе). После завершения реакции избыток ионов меди (II) восстанавливают иодид-ионом в кислой среде и выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом натрия.



Отдельно определяют концентрацию Cu^{2+} в исходном растворе. Количество меди, пошедшей на взаимодействие с сахарами, находят по разности.

Цель работы. Определение глюкозы в растворе методом иодометрии.

Реактивы. Сульфат меди (II) $CuSO_4$ 0.04 М раствор. Тартрат калия $K_2C_4H_4O_6$ раствор (115 г $K_2C_4H_4O_6$ растворяют в воде, прибавляют 40 г $NaOH$, растворяют и разбавляют водой до 1 л). Иодид калия KI 5%-ный раствор. Серная кислота H_2SO_4 1 М раствор. Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ 0.2 М раствор. Крахмал 1%-ный раствор свежеприготовленный.

Выполнение работы.

Экспериментальная часть

1. Приготовление растворов

Рабочий раствор тиосульфата натрия $C(Na_2S_2O_3) = 0.0500$ моль/л и первичный стандартный раствор – 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 (содержащий 50 – 100 мг глюкозы), находящийся в мерной колбе $V_k = 100.0$ мл, разбавляют до метки дистиллированной водой. В колбу для титрования вместимостью 150 – 200 мл помещают пипеткой $V_n = 10.00$ мл анализируемого раствора, из бюретки добавляют 10.00 мл раствора сульфата меди (II), цилиндром приливают 3 мл раствора $K_2C_4H_4O_6$ и перемешивают.

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 иодида калия и 10 мл раствора серной кислоты. Сразу после этого титруют суспензию (которая имеет желтоватый оттенок) раствором $Na_2S_2O_3$ до бледно-желтой окраски. Добавляют 4 - 5 капель раствора крахмала и продолжают титровать (при интенсивном перемешивании) до исчезновения синей окраски. По бюретке определяют пошедший на титрование объем $V_1(Na_2S_2O_3)$.

В отдельной пробе анализируемого раствора определяют содержание меди (II). 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 серной кислоты. Полученную смесь титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски, затем вносят 4 – 5 капель раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски. По бюретке определяют пошедший на титрование объем $V_2(Na_2S_2O_3)$. Проводят несколько параллельных титрований.

Массу глюкозы в анализируемом растворе рассчитывают по формуле (104)

$$m(C_6H_{12}O_6) = \frac{C(Na_2S_2O_3) \cdot [V_2(Na_2S_2O_3) - V_1(Na_2S_2O_3)]}{1000} \cdot M\left(\frac{1}{2}, C_6H_{12}O_6\right) \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_n}$$

Результаты обрабатывают методами математической статистики (см. работу 5).

5.3. 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: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, KVO_3 , I_2 являются первичными стандартами, а какие – вторичными?
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, обуславливается 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 в методе перманганатометрии, иодометрии? Приведите примеры определений.

9. Приведите уравнение Нернста для расчета равновесного потенциала окислительно-восстановительной системы.
 10. Чем определяется величина скачка на кривой окислительно-восстановительного титрования? Приведите примеры способов 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 иод – иодид-ион.
 15. Назовите индикаторы, применяемые в иодометрии.
 16. Как приготовить раствор иода и установить его концентрацию?
 17. Почему крахмал прибавляют в самом конце титрования?
 18. Почему определение меди проводят в слабокислой среде? Почему необходим большой избыток иодида калия?
-

6. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

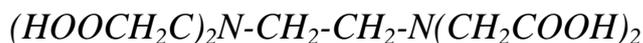
6.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

В основе методов комплексометрического титрования лежит реакция комплексообразования иона металла с водорастворимыми бидентантными и полидентантными лигандами, называемыми *комплексонами*. Титрование, при котором в качестве титрантов используют полиаминополикарбоновые кислоты (*комплексоны*), называется **комплексонометрическим**.

Реакция иона металла с комплексоном должна удовлетворять следующим требованиям. 1) Она должна протекать быстро и количественно, образующийся продукт должен хорошо растворяться в воде. Это требование относительно скорости реакции обязательно для всех видов титрования. 2) Реакция должна протекать практически нацело. Это означает, что константа устойчивости образующегося комплекса должна быть высокой.

Лиганды, используемые в комплексонометрии являются полидентантными хелатообразующими органическими реагентами, содержащими, в основном, иминодиацетатные фрагменты $N(CH_2COOH)_2$.

Гексадентатным лигандом, наиболее часто используемым в титриметрии, является этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ, комплексон II) общей формулы H_4Y .



ЭДТУ имеет низкую растворимость в воде. Для обеспечения достаточной растворимости в качестве титранта обычно применяют двунариевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, дигидрат $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (ЭДТА, комплексон III, трилон Б).

С различными ионами металлов образуются комплексы разного заряда, например



Независимо от заряда иона металла образуются комплексы (*комплексоны*) с соотношением компонентов 1:1. Следовательно, молярные массы эквивалентов ЭДТА и определяемого иона металла равны их молярным массам. Высокая устойчивость образующихся комплексов, большая скорость реакции и возможность образования комплексов единственного состава 1:1 обуславливают высокую точность результатов комплексонометрического титрования.

Наряду с реакцией, лежащей в основе комплексонометрического титрования, в растворе 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 ($M + Y = MY$):

$$\beta_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} \quad (106)$$

При протекании конкурирующих реакций используют условную константу устойчивости

$$\beta'_{MY} = \frac{[MY]}{C_M \cdot C_Y}.$$

Поскольку

$$\alpha_M = \frac{[M^{n+}]}{C_M}; \quad \alpha_Y = \frac{[Y^{4-}]}{C_Y} \quad (107)$$

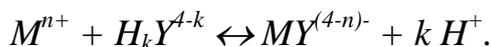
где α_M , α_Y – молярные доли незакомплексованных ионов M^{n+} и Y^{4-} , соответственно; $[M^{n+}]$, $[Y^{4-}]$ и C_M , C_Y – равновесные и общие аналитические концентрации иона металла и лиганда, реальную константу устойчивости можно записать

$$\beta_{MY} = \frac{[MY]}{\alpha_M C_M \alpha_Y C_Y}. \quad (108)$$

Отсюда вытекает связь между реальной и условной константой устойчивости:

$$\beta'_{MY} = \beta_{MY} \alpha_M \alpha_Y. \quad (109)$$

В общем виде реакцию образования комплексонатов можно записать



При изменении рН молярная доля (α_Y) для иона Y^{4-} изменяется в результате реакций протонирования. При отсутствии конкурирующих реакций с M^{n+} ($\alpha_M = 1$) уравнение (109) упрощается

$$\beta'_{MY} = \beta_{MY} \alpha_Y \quad (110)$$

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 , и равна

$$\alpha_Y = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (111)$$

где K_1, K_2, K_3, K_4 – константы диссоциации комплексона II.

Величины молярных долей α_Y при различных рН приведены в Приложении, таблица 4, константы устойчивости некоторых металлов с ЭДТА – в Приложении, таблице 5.

Соотношения (105) показывают, что степень протекания реакции зависит от рН 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 комплекс с M^{n+} формами. К металлоиндикаторам предъявляется ряд требований:

1. Металлоиндикаторы должны в выбранной области рН 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 pM аналогично тому, как кислотно-основные индикаторы на изменение рН. Интервал перехода окраски индикатора, следовательно, в шкале pM можно определить по уравнению

$$pM = \lg \beta_{MInd} + \lg \frac{[Ind]}{[MInd]} .$$

Металлоиндикаторы, как правило, являются многоосновными кислотами и в зависимости от рН 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 pM рассчитывают по уравнению

$$pM = \lg \beta'_{MInd} \pm 1$$

$$\text{где } \beta'_{MInd} = \frac{[MInd]}{C_M \cdot C_{Ind}} .$$

Таким образом, интервал pM изменения цвета индикатора определяется условной константой устойчивости. Пригодность выбранного индикатора для титрования раствором ЭДТА оценивают по изменению pM вблизи точки эквивалентности, если известна β'_{MInd} .

До начала титрования индикатор реагирует с ионом металла и образует окрашенное внутрикомплексное соединение металл-индикаторный комплекс. В процессе титрования образуется более прочный комплекс металла с титрантом, а вблизи точки эквивалентности свободный индикатор вытесняется из $MInd$ и изменяет цвет раствора.

Одним из наиболее широко применяемых индикаторов в комплексонометрии является эриохром черный Т, относящийся к азоркасителям. Широко используют также мурексид, калгон, тайрон и др.

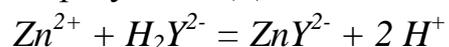
В комплексонометрии применяют различные способы титрования: прямое, обратное, заместительное и косвенное. В большинстве случаев объектом анализа комплексонометрии является смесь катионов. Селективность определения в таких случаях обеспечивается специальными приемами. В конкретных случаях можно использовать:

- 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-}



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* раствор титруют при pH 6.0 на холоду.

Цель работы. Определение цинка в растворе соли цинка методом комплексонометрического титрования.

Реактивы. Сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, кр. ЭДТА $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, кр. 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

1. Перед выполнением практической части работы необходимо построить кривую титрования раствора $Zn(NO_3)_2$ раствором ЭДТА (Na_2H_2Y) в координатах $pM - f$. Условия титрования: pH, концентрации растворов $C(Zn(NO_3)_2)$, $C(Na_2H_2Y)$ и объем раствора цинка $V(Zn(NO_3)_2)$ – по выбору преподавателя. Считать, что 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 приложении, таблицы 4 и 5.

До начала титрования

$$pM = -\lg C_{Zn(NO_3)_2} \quad (112)$$

До точки эквивалентности

$$pM = -\lg [C_{Zn(NO_3)_2} \cdot (1 - f)] \quad (113)$$

В точке эквивалентности

$$pM = \frac{1}{2} \lg \beta'_{ZnY} - \frac{1}{2} \lg C_{Zn(NO_3)_2} \quad (114)$$

За точкой эквивалентности

$$pM = \lg \beta'_{ZnY} - \lg C_{Zn(NO_3)_2} + \lg [C_Y (f - 1)] \quad (115)$$

Если концентрации титруемого раствора и титранта (соли металла и ЭДТА) равны, то формула (115) принимает вид:

$$pM = \lg \beta'_{ZnY} + \lg (f - 1)$$

где $f = \frac{C(Na_2H_2Y) \cdot V(Na_2H_2Y)}{C[Zn(NO_3)_2] \cdot V[Zn(NO_3)_2]}$ – степень оттитрованности.

При 100% -ном избытке титранта

$$pM = \lg \beta'_{ZnY}$$

Результаты расчетов по формулам (112) – (115) заносят в таблицу 23.

По полученным данным построить кривую титрования – зависимость pZn от степени оттитрованности f .

Определить скачок pZn на кривой титрования (с учетом недотитрованности и перетитрованности раствора $Zn(NO_3)_2$ на 0.1%).

Таблица 23. Значения pZn при титровании раствора $Zn(NO_3)_2$ раствором ЭДТА (Na_2H_2Y), $C(Zn(NO_3)_2) = \text{---}$, $V(Zn(NO_3)_2) = \text{---}$, $C(Na_2H_2Y) = \text{---}$

f	pZn	$V(Na_2H_2Y), \text{мл}$	f	pZn	$V(Na_2H_2Y), \text{мл}$
0.0			1.001		
0.5			1.01		
0.9			1.1		
0.99			1.5		
0.999			1.9		
1.0			2.0		

Экспериментальная часть

2. Приготовление растворов

1.1. Рабочий раствор ЭДТА (Na_2H_2Y)

Готовят раствор Na_2H_2Y с концентрацией 0.05 M , объемом 250 мл по приблизительной навеске (взятой на технических весах). Навеска рассчитывается по формуле

$$m(Na_2H_2Y \cdot H_2O) = C(Na_2H_2Y) \cdot M(Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) \cdot V_{p-ra} \quad (116)$$

$$M(Na_2H_2Y \cdot H_2O) = 372.25 \text{ г/моль}$$

Навеску взвешивают на технических весах. Она может отличаться от рассчитанной на $\pm 10\%$. Раствор готовят в склянке объемом $300 - 500 \text{ мл}$, навеску переносят в склянку и растворяют в 250 мл воды.

1.2. Первичный стандартный раствор – раствор сульфата магния

Рассчитывается навеска стандартного вещества $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ для приготовления раствора с концентрацией 0.0500 M , объемом 250.0 (или 200.0) мл по формуле

$$m(MgSO_4 \cdot 7H_2O)_{расчет} = C(MgSO_4) \cdot M(MgSO_4 \cdot 7H_2O) \cdot V_{p-ra} \quad (117)$$

Навеску, приблизительно равную рассчитанной, взвешивают на аналитических весах. Взвешенную навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250.0 (или 200.0) мл через воронку и растворяют в небольшом объеме воды. Затем раствор в колбе доводят до метки и тщательно перемешивают.

Вычисляют молярную концентрацию сульфата магния

$$C(MgSO_4) = \frac{m(MgSO_4 \cdot 7H_2O)_{\text{взвеш}}}{M(MgSO_4 \cdot 7H_2O) \cdot V_k} \quad (118)$$

где V_k – 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 пипеткой вместимостью 10.00 мл переносят в колбу для титрования, добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и несколько кристаллов хромогена черного. Медленно титруют раствором ЭДТА до перехода окраски в голубую (без сиреневого оттенка) от одной капли титранта.

Титрование проводят не менее 3-х раз до получения трех сходящихся результатов. Результаты титрования записываются в таблицу 24.

Таблица 24. Титрование раствора $MgSO_4$ раствором ЭДТА, $C(MgSO_4) = \underline{\hspace{2cm}}$

№ п/п	$V(MgSO_4)$, мл	$V(Na_2H_2Y)$, мл	$C(Na_2H_2Y)$, моль/л	$C_{sp}(Na_2H_2Y)$, моль/л
1				
2				
3				
...				

Рассчитывают молярную концентрацию ЭДТА, пользуясь формулой (29)

$$C(Na_2H_2Y) = \frac{C(MgSO_4) \cdot V(MgSO_4)}{V(Na_2H_2Y)} \quad (119)$$

Вычисления записывают в таблицу 24.

3. Определение цинка в растворе

Анализируемый раствор получают в мерной колбе вместимостью 100.0 (или 250.0) мл, разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Аликвотную часть 10.00 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, прибавляют цилиндром 20 мл воды, 5 мл

ацетатного буферного раствора и на кончике шпателя 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. Результаты титрования записываются в таблицу 25.

Таблица 25. Титрование раствора $Zn(NO_3)_2$ раствором ЭДТА, $C(Na_2H_2Y) = _ _$

№ п/п	$V[Zn(NO_3)_2], \text{ мл}$	$V(Na_2H_2Y), \text{ мл}$	$C[Zn(NO_3)_2], \text{ моль/л}$	$m(Zn^{2+}), \text{ г}$
1				
2				
3				

Рассчитывают молярную концентрацию $Zn(NO_3)_2$, пользуясь формулой (29), и массу цинка в растворе

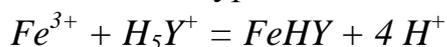
$$C[Zn(NO_3)_2] = \frac{C(Na_2H_2Y) \cdot V(Na_2H_2Y)}{V[Zn(NO_3)_2]} \quad (120)$$

$$m(Zn^{2+}) = C[Zn(NO_3)_2] \cdot M(Zn^{2+}) \cdot V_k \quad (121)$$

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

Работа 14. Определение содержания железа в растворе

В сильноокислой среде при $pH < 0.9$ комплексы Fe^{3+} с ЭДТА образуются в соответствии с уравнением



При $pH > 1.3$ преобладает комплекс FeY^- ($\beta = 1.26 \cdot 10^{25}$).

Комплексопат 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 железа в водном растворе.

Реактивы. Сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, кр. ЭДТА $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, кр. Аммиачный буферный раствор. Кислота соляная HCl 1 М и 2 М растворы и концентрированная с плотностью 1.17 г/мл. Кислота азотная HNO_3 концентрированная с плотностью 1.40 г/мл. Аммиак NH_3 10%-ный раствор. Хромоген черный. Сульфосалициловая кислота 25%-ный водный раствор.

Выполнение работы

Получают у преподавателя задание для построения кривой комплексонометрического титрования раствора соли железа (III). Формулы расчета pFe для построения кривой титрования приведены в работе 13.

Экспериментальная часть

Приготовление растворов (рабочего раствора ЭДТА и стандартного раствора сульфата магния), а также *стандартизация раствора ЭДТА* выполняются по методике, описанной в работе 13.

Определение железа в водном растворе

Анализируемый раствор, содержащий Fe^{3+} , получают в мерной колбе вместимостью 100.0 (или 250.0) мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Аликвотную часть 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. Нагревают в течение 3 – 5 мин, не допуская бурного кипения, до появления 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 не исчезающей мути.

После этого вводят 1 – 2 капли 2 М HCl , 1 мл 1 М HCl , разбавляют раствор дистиллированной водой до 50 мл и нагревают его на песочной бане

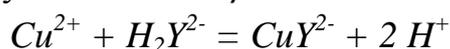
почти до кипения. Затем в горячий раствор добавляют 4 – 5 капель раствора сульфосалициловой кислоты и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски раствора из фиолетовой в чисто-желтую или лимонно-желтую. Вблизи конечной точки титрования раствор ЭДТА прибавляют медленно и следят, чтобы раствор во время титрования был горячим.

Титрование проводят до трех сходящихся результатов. Результаты титрования и расчетов записывают в таблицу.

Определение $m(Fe^{3+})$ проводят аналогично по формулам, приведенным в работе 13; доверительный интервал рассчитывают в соответствии с алгоритмом, описанным в работе 5.

Работа 15. Определение содержания меди в растворе

Ионы меди Cu^{2+} образуют с ЭДТА комплексы голубого цвета с константой устойчивости $\beta = 6.3 \cdot 10^{18}$.



Условия прямого титрования меди определяются выбранным металлоиндикатором. В присутствии индикатора мурексида, образующего с медью комплекс зеленовато-желтого цвета, титрование можно проводить на холоду при pH 6.0.

Цель работы. Определение меди в водном растворе.

Реактивы. Сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, кр. ЭДТА $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, кр. Аммиачный буферный раствор. Ацетатный буферный раствор (pH 6.0). Хромоген черный. Мурексид (смесь мурексида с хлоридом натрия в соотношении 1:100).

Выполнение работы

Получают у преподавателя задание для построения кривой комплексонометрического титрования раствора соли меди (II). Формулы расчета p_{Cu} для построения кривой титрования приведены в работе 13.

Экспериментальная часть

Приготовление растворов (рабочего раствора ЭДТА и стандартного раствора сульфата магния), а также *стандартизация раствора ЭДТА* выполняются по методике, описанной в работе 13.

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. Аликвотную часть 10.00 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, добавляют цилиндром 20 мл дистиллированной воды, 5 мл ацетатного буферного раствора, на кончике шпателя несколько кристаллов мурексида. После растворения мурексида проводят титрование смеси раствором ЭДТА до появления фиолетового окрашивания. Измеряют объем ЭДТА, пошедший на титрование.

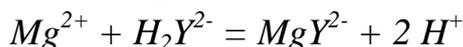
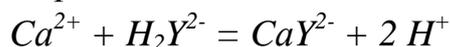
Затем в колбу для титрования вводят 1 – 2 мл ацетатного буферного раствора. Если цвет раствора остается фиолетовым, титрование прекращают. Если при добавлении буферного раствора окраска изменилась в желтую или желто-зеленую, продолжают титрование раствором ЭДТА до устойчивой фиолетовой окраски.

Титрование проводят не менее трех раз. Результаты титрования и расчетов записывают в таблицу.

Определение $m(Cu^{2+})$ проводят аналогично 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 кальция и магния отличаются на два порядка, поэтому эти ионы нельзя оттитровать отдельно, используя только различие в значениях констант устойчивости.



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.



В растворе комплексонометрически определяют кальций в присутствии индикатора мурексида. Содержание магния в смеси определяют по разности между объемами титранта, пошедшими на титрование суммы кальция и магния (V_1) и кальция (V_2).

Этот метод также используется для определения жесткости воды.

Цель работы. Определение массы кальция и магния в водном растворе при совместном присутствии.

Реактивы. Сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, кр. ЭДТА $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, кр. Аммиачный буферный раствор pH 10 (67 г NH_4Cl и 570 мл 25%-ного NH_3 в 1 л раствора). Гидроксид натрия (или калия) 2 М раствор. Металлоиндикаторы: хромоген черный, эриохром черный Т, мурексид (смесь мурексида с хлоридом натрия в соотношении 1:100).

Выполнение работы

Получают у преподавателя задание для построения кривой комплексонометрического титрования раствора соли кальция или магния. Формулы расчета pM для построения кривой титрования приведены в работе 13.

Экспериментальная часть

Приготовление рабочего раствора ЭДТА и стандартного раствора сульфата магния, а также *стандартизация раствора ЭДТА* по сульфату магния выполняются по методике, описанной в работе 13.

Определение кальция и магния в растворе

1. *Определение суммы Ca^{2+} и Mg^{2+}* (при pH 10). Исследуемый раствор в мерной колбе 100.0 мл доводят водой до метки и перемешивают. В коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл переносят пипеткой аликвоту 10.00 мл анализируемого раствора, прибавляют 2 – 3 мл аммиачного буферного раствора с pH 10, 15 мл воды, перемешивают содержимое колбы и прибавляют 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 $V_1(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ раствора ЭДТА, пошедший на титрование. Результаты титрования записывают в таблицу 26.

2. *Определение кальция* (при pH 12). Отбирают пипеткой аликвоту 10.00 мл анализируемого раствора в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, прибавляют 2 – 3 мл раствора *NaOH* или *KOH* (до pH 12), разбавляют водой примерно до 25 мл, добавляют несколько кристаллов мурексида. Смесь титруют раствором ЭДТА до перехода окраски из розовой в фиолетовую. Определяют объем $V_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$, пошедший на титрование кальция. Титрование проводят до трех сходящихся результатов, которые записывают в таблицу 26.

Таблица 26. Титрование раствора, содержащего Ca^{2+} и Mg^{2+} , раствором ЭДТА, $C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = \text{---}$

№ п/п	V_{κ} , мл	V_n , мл	$V_1(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$, мл	$V_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$, мл	$m(\text{Ca}^{2+})$, г	$m(\text{Mg}^{2+})$, г
1				-		
2				-		
3				-		
1			-			
2			-			
3			-			

Массу каждого из компонентов анализируемой смеси рассчитывают по формулам

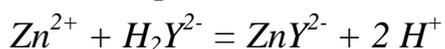
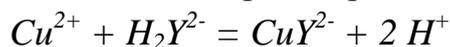
$$m(\text{Mg}^{2+}) = \frac{C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot [V_1(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) - V_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})]}{1000} \cdot M(\text{Mg}^{2+}) \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_n} \quad (122)$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = \frac{C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})}{1000} \cdot M(\text{Ca}^{2+}) \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_n} \quad (123)$$

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

Работа 17. Определение содержания меди и цинка при совместном присутствии

Значения констант устойчивости этилендиаминтетраацетатов меди Cu^{2+} и цинка Zn^{2+} не позволяет разделить оттитровать эти ионы, совместно содержащиеся в водном растворе.



Метод отдельного 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 Cu^{2+} тиосульфатом. Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ избирательно маскирует ион Cu^{2+} , восстанавливая его до Cu^+ , образуя устойчивый растворимый комплекс.

Цель работы. Определение меди и цинка в водном растворе при совместном присутствии.

Реактивы. Сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, кр. ЭДТА $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, кр. Аммиачный буферный раствор. Ацетатный буферный раствор pH 6.0. Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ 10%-ный раствор. Металлоиндикаторы: хромоген черный, ПАР 0.1%-ный раствор.

Выполнение работы

Получают у преподавателя задание для построения кривой комплексонометрического титрования раствора меди или цинка. Формулы расчета pM для построения кривой титрования приведены в работе 13.

Экспериментальная часть

Приготовление рабочего раствора ЭДТА и раствора сульфата магния, а также *стандартизация раствора ЭДТА* по сульфату магния выполняются в соответствии с методикой, описанной в работе 13.

Определение меди и цинка в растворе

1. *Определение суммы меди и цинка.* Получают исследуемый раствор в мерной колбе вместимостью 100.0 (или 250.0) мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Аликвотную часть 10.00 мл переносят в колбу для титрова-

ния вместимостью 100 мл, прибавляют 20 мл воды, 5 мл ацетатного буферного раствора, 3 капли индикатора (раствор ПАР) и перемешивают содержимое колбы. Титруют раствором ЭДТА до перехода окраски из фиолетовой в желтую или зеленовато-желтую.

Титрование проводят до трех сходящихся результатов, определяя по бюретке объем $V_1(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ титранта. Результаты титрования записывают в таблицу 27.

2. *Определение цинка.* Аликвотную часть анализируемого раствора 10.00 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, прибавляют 10 мл воды, 5 мл ацетатного буферного раствора, 2 мл раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 3 капли раствора ПАР. Смесь титруют раствором ЭДТА до перехода окраски из красной в желтую.

Определяют объем $V_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$, пошедший на титрование. Титрование проводят до трех сходящихся результатов, которые записывают в таблицу 27.

Таблица 27. Титрование раствора, содержащего Cu^{2+} и Zn^{2+} , раствором ЭДТА, $C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = \text{---}$

№ п/п	$V_k, \text{мл}$	$V_n, \text{мл}$	$V_1(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}), \text{мл}$	$V_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}), \text{мл}$	$m(\text{Cu}^{2+}), \text{г}$	$m(\text{Zn}^{2+}), \text{г}$
1				-		
2				-		
3				-		
1			-			
2			-			
3			-			

Массу Cu^{2+} и Zn^{2+} рассчитывают по формулам

$$m(\text{Cu}^{2+}) = \frac{C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot [V_1(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) - V_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})]}{1000} \cdot M(\text{Cu}^{2+}) \cdot \frac{V_k}{V_n} \quad (124)$$

$$m(\text{Zn}^{2+}) = \frac{C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})}{1000} \cdot M(\text{Zn}^{2+}) \cdot \frac{V_k}{V_n} \quad (125)$$

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

6.3. Контрольные вопросы

1. На чем основан метод комплексонометрического титрования?
 2. Перечислите основные требования к реакциям, применяемым в методе комплексонометрического титрования.
 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 нужно 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 рН в комплексонометрическом титровании?
 10. Как рассчитывается условная константа устойчивости комплекса металла с ЭДТА при различных значениях рН?
 11. Почему комплексонометрическое определение ионов Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} проводят в среде аммиачного буферного раствора?
 12. Почему определение катионов с зарядом 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 совместном присутствии?
 15. Объясните сущность прямого, обратного, вытеснительного и косвенного приемов комплексонометрического титрования. В каких случаях применяется каждый из названных приемов?
-

7. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

7.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

В титриметрии реакции осаждения играют важную роль, в частности, при анализе биологических объектов, объектов окружающей среды, особенно водных. Метод осадительного титрования основан на протекании реакций образования осадков малорастворимых соединений. Требованиями, которые предъявляются к реакциям осаждения, являются следующие

- высокая скорость реакции (быстрое образование осадка при добавлении титранта);
- достаточно малая растворимость осадка (для бинарного электролита $K_s^o \leq 10^{-10}$);
- минимальное соосаждение примесей;
- наличие индикатора, применение которого позволяет фиксировать конечную точку титрования.

Среди методов осадительного титрования наибольшее распространение получили метод аргентометрии, в котором в качестве титранта (осадителя) используются соли серебра, и метод меркурометрии, в котором соответственно используются соли ртути (I).

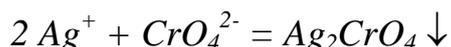
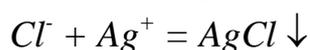
В аргентометрическом титровании основными рабочими (вторичными стандартными) растворами являются растворы нитрата серебра $AgNO_3$ и тиоцианата калия $KSCN$ или аммония NH_4SCN . В качестве первичного стандарта используется является хлорид натрия. Приготовленный раствор $AgNO_3$ хранят в защищенном от света месте или в склянках их темного стекла. Раствор нитрата серебра можно приготовить по точной навеске из перекристаллизованной соли, но поскольку титр раствора изменяется при хранении, его необходимо время от времени проверять. Точную концентрацию раствора $AgNO_3$ устанавливают по хлориду натрия.

Растворы $KSCN$ и NH_4SCN готовят из перекристаллизованных препаратов, точную концентрацию 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 по методу Мора

При определении галогенидов, например хлоридов, конечную точку титрования определяют 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



Константы растворимости образующихся соединений равны $K^o_s(AgCl) = 1 \cdot 10^{-10}$ и $K^o_s(Ag_2CrO_4) = 1.1 \cdot 10^{-12}$. Поскольку растворимость $AgCl$ меньше, чем растворимость Ag_2CrO_4 , при добавлении ионов серебра при титровании сначала образуется осадок $AgCl$, затем более растворимый осадок Ag_2CrO_4 . При этом окраска осадка изменяется с белой на красно-коричневую.

Этот метод применим и для определения бромид-ионов. Иодид-ионы таким способом определить нельзя, т.к. результаты сильно искажаются вследствие явлений адсорбции хромат-ионов на поверхности осадка. Кроме того, константа растворимости AgI очень мала ($K^o_s(AgI) = 8.3 \cdot 10^{-17}$) и необходимая в этом случае концентрация хромата должна быть столь велика, что не может быть достигнута на практике.

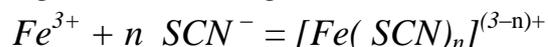
Метод Мора применим только для титрования в нейтральной или слабощелочной среде (pH 6.5 – 10.0). В сильнощелочной среде (pH > 10) образуется осадок Ag_2O . В кислой среде (pH < 6.5) хромат серебра растворяется, поэтому, если анализируемый раствор имеет кислую реакцию, его нейтрализуют раствором тетрабората натрия $Na_2B_4O_7$ или гидрокарбоната натрия, 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-} , $C_2O_4^{2-}$). Это ограничивает использование метода Мора. Более широкое использование имеет метод Фольгарда (роданометрия).

Определение серебра по методу Фольгарда

В этом методе раствор серебра (Ag^+) титруют раствором роданид-ионов. В качестве индикатора используют соли железа (III), например, железоз-

аммонийные 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.



Образование роданида железа происходит в 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 АВ, то при недотитровании ($f < 1$) ошибка отрицательна, а при перетитровании ($f > 1$) – положительна. Например, в аргентометрии при титровании хлорид-иона:

$$ПТ = f - 1 = \frac{[Ag^+]_{КТТ} - [Cl^-]_{КТТ}}{C_{0,Cl^-}} = \frac{[Ag^+]_{КТТ} - K_{s,AgCl} / [Ag^+]_{КТТ}}{C_{0,Cl^-}} \quad (126)$$

где $[Ag^+]_{КТТ}$, $[Cl^-]_{КТТ}$ – молярная концентрация 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 по методу Мора

Метод Мора основан на титровании раствора $NaCl$ раствором $AgNO_3$ в присутствии индикатора K_2CrO_4 . Титрование заканчивается в момент перехода окраски суспензии от чисто-желтой в красновато-бурую. Причиной изменения окраски является начало выпадения красного осадка Ag_2CrO_4 , которое

происходит вблизи точки эквивалентности, т.е. когда практически все хлорид-ионы осаждены в виде $AgCl$.

Цель работы. Определение хлорид-ионов в сухой соли $NaCl$ методом Мора.

Реактивы. Нитрат серебра $AgNO_3$, кр. Хлорид натрия $NaCl$, кр. Хромат калия K_2CrO_4 , 5%-ный раствор.

Выполнение работы

1. Построение кривой 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.

Расчет кривой титрования проводится по следующим формулам.

До начала титрования

$$pCl = -\lg C_{NaCl} \quad (127)$$

До точки эквивалентности

$$pCl = -\lg [C_{NaCl}(1 - f)] \quad (128)$$

В точке эквивалентности

$$pCl = \frac{1}{2} pK_s^o(AgCl) \quad (129)$$

После точки эквивалентности

$$pCl = pK_s^o(AgCl) + \lg [C_{AgNO_3}(f - 1)] \quad (130)$$

где $f = \frac{C(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3)}{C(NaCl) \cdot V(NaCl)}$ – степень оттитрованности; $K_s^o(AgCl)$ –

константа растворимости хлорида серебра.

Результаты расчетов по формулам (127) – (130) заносят в таблицу 28.

По данным таблицы 28 построить кривую титрования – зависимость pCl от объема добавленного титранта $V(AgNO_3)$ или от степени оттитрованности f . Определить скачок pCl на кривой титрования (с учетом недотитрованности и перетитрованности раствора $NaCl$ на 0.1%).

Таблица 28. Значения pCl при титровании раствора $NaCl$ раствором $AgNO_3$,
 $C(NaCl) = \text{---}$, $V(NaCl) = \text{---}$, $C(AgNO_3) = \text{---}$

f	pCl	$V(AgNO_3), \text{мл}$	f	pCl	$V(AgNO_3), \text{мл}$
0.0			1.001		
0.5			1.01		
0.9			1.1		
0.99			1.5		
0.999			1.9		
1.0			2.0		

Экспериментальная часть

1. Приготовление растворов

1.1. Рабочий раствор нитрата серебра

Готовят раствор $AgNO_3$ с концентрацией 0.05 M , объемом 100 мл по приблизительной навеске (взятой на технических весах)

$$m(AgNO_3) = C(AgNO_3) \cdot M(AgNO_3) \cdot V_{p-ra} \quad (129)$$

Взвешенная навеска может отличаться от рассчитанной на $\pm 10\%$. Навеску переносят в колбу объемом $200 - 300 \text{ мл}$ и растворяют в 100 мл воды.

1.2. Первичный стандартный раствор – раствор хлорида натрия

Рассчитывается навеска стандартного вещества $NaCl$ для приготовления раствора с концентрацией 0.0500 M , объемом 100.0 мл по формуле

$$m(NaCl)_{расчет} = C(NaCl) \cdot M(NaCl) \cdot V_{p-ra} \quad (131)$$

Навеску взвешивают на аналитических весах, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100.0 мл через воронку и растворяют в небольшом объеме воды. Затем раствор в колбе доводят до метки и тщательно перемешивают.

Вычисляют молярную концентрацию приготовленного раствора $NaCl$

$$C(NaCl) = \frac{m(NaCl)_{взвеш}}{M(NaCl) \cdot V_k} \quad (132)$$

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%-ного 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 не менее 3-х раз до получения трех сходящихся результатов и записывают результаты в таблицу 29.

Таблица 29. Титрование раствора $NaCl$ раствором $AgNO_3$, $C_{NaCl} = \underline{\hspace{2cm}}$

№ п/п	$V(NaCl)$, мл	$V(AgNO_3)$, мл	$C(AgNO_3)$, моль/л	$T(AgNO_3/Cl^-)$, г/мл	$T_{cp}(AgNO_3/Cl^-)$, г/мл
1					
2					
3					
...					

Молярную концентрацию $AgNO_3$ и титр $AgNO_3$ по хлорид-иону рассчитывают по формулам

$$C(AgNO_3) = \frac{C(NaCl) \cdot V(NaCl)}{V(AgNO_3)} \quad (133)$$

$$T(AgNO_3 / Cl^-) = \frac{C(AgNO_3) \cdot M(Cl^-) \cdot f(Cl^-)}{1000} \quad (134)$$

Рассчитывают среднее значение $T_{cp}(AgNO_3/Cl^-)$. Вычисления записывают в таблицу 29.

3. Определение содержания хлорид-ионов в соли

3.1. Метод пипетирования

В качестве исследуемой соли могут быть, например, KCl , NH_4Cl , $CaCl_2$, $MgCl_2$. Навеску анализируемой соли порядка 0.1 г взвешивают на аналитических весах, количественно переносят ее в мерную колбу вместимостью 100.0 мл, растворяют в небольшом количестве 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%-ного раствора K_2CrO_4 и титруют стандартным раствором $AgNO_3$ до появления красноватого оттенка осадка.

Титруют до трех сходящихся результатов, записывая все результаты титрования в таблицу 30.

Таблица 30. Определение содержания хлорид-ионов в соли (_____) методом Мора, $T(AgNO_3/Cl) =$ _____

№ п/п	$m_n, г$	$V_k, мл$	$V_n, мл (V_{соли})$	$V(AgNO_3), мл$	$\omega(Cl), \%$
1					
2					
3					

Массовую долю $\omega(\%)$ хлорид-ионов в соли рассчитывают по формуле

$$\omega(Cl^-) = T(AgNO_3 / Cl^-) \cdot V(AgNO_3) \cdot \frac{V_k}{V_n} \cdot \frac{100}{m_n} \quad (135)$$

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

3.2. Метод отдельных навесок

Взвешивают на аналитических весах три навески порядка 0.015 г исследуемой соли, переносят их соответственно в три колбы для титрования, растворяют каждую в 15 мл воды, добавляют 10 – 12 капель 5%-ного раствора K_2CrO_4 . Каждый приготовленный раствор титруют раствором $AgNO_3$ до появления красноватого оттенка осадка. Результаты титрования записывают в таблицу 31.

Массовую долю $\omega(\%)$ хлорид-ионов в соли (для каждой навески) рассчитывают по формуле (134). Проводят обработку полученных результатов методами математической статистики (см. работу 5).

Таблица 31. Определение содержания хлорид-ионов в соли (_____) методом Мора, $T(AgNO_3/Cl) =$ _____

№ п/п	$m_n, г$	$V(AgNO_3), мл$	$\omega(Cl), \%$	$\omega(Cl)_{ср}, \%$
1				
2				
3				

Работа 19. Определение содержания бромид-ионов по методу Фольгарда

Роданометрический метод (метод Фольгарда) определения серебра и галогенидов основан на реакции



Индикатором в этом методе является Fe^{3+} -ион, 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. Нитрат серебра $AgNO_3$, кр. Хлорид натрия $NaCl$, кр. Хромат калия K_2CrO_4 , 5%-ный раствор. Роданид аммония NH_4SCN (или калия $KSCN$) кр. Индикатор: раствор железосаммонийных квасцов $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (10 г квасцов растворяют в 100 мл 6 М растворе HNO_3).

Выполнение работы

Экспериментальная часть

1. Приготовление растворов

Рабочий раствор нитрата серебра и раствор хлорида натрия (первичный стандартный раствор) – готовятся 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 воды.

2. Стандартизация раствора нитрата серебра по хлориду натрия.
Стандартизация раствора $AgNO_3$ проводится так же, как описано в работе 18.

3. Стандартизация раствора роданида аммония NH_4SCN по титрованному раствору нитрата серебра $AgNO_3$

Приготовленный раствор роданида аммония NH_4SCN наливают в бюретку. В колбу для титрования помещают аликвоту 10.00 мл стандартного раствора $AgNO_3$, добавляют цилиндром 90 мл воды и 2 - 3 мл раствора индикато-

ра – раствора железоаммонийных квасцов. Титруют раствором роданида аммония при энергичном перемешивании раствора до появления не исчезающей красноватой окраски раствора. Титрование проводят до трех сходящихся результатов. Результаты записывают в таблицу. Молярную концентрацию раствора NH_4SCN рассчитывают по формуле

$$C(NH_4SCN) = \frac{C(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3)}{V(NH_4SCN)_{cp}} \quad (137)$$

4. Определение содержания бромид-ионов в соли $NaBr$

Взвешивают навеску $NaBr$ на аналитических весах порядка 0.5 г с точностью до 0.0002 г, количественно переносят ее в мерную колбу вместимостью 100.0 мл, растворяют в небольшом количестве 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 образовавшегося осадка $AgBr$, непрореагировавшую часть $AgNO_3$ оттитровывают раствором NH_4SCN , как описано в п. 3. Титруют до трех сходящихся результатов. Результаты титрования записывают в таблицу 32.

Массовую долю ω (%) бромид-ионов рассчитывают по формуле (138)

$$\omega(Br^-) = [C(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3) - C(NH_4SCN) \cdot V(NH_4SCN)] \cdot M(Br^-) \cdot \frac{V_k}{V_n} \cdot \frac{100}{m_n}$$

Таблица 32. Определение содержания бромид-ионов в $NaBr$ методом Фольгарда, $C(AgNO_3) = \underline{\hspace{2cm}}$, $C(NH_4SCN) = \underline{\hspace{2cm}}$

№ п/п	m_p , г	$V(NaBr)$, мл	$V(AgNO_3)$, мл	$V(NH_4SCN)$, мл	$\omega(Br^-)$, %
1					
2					
3					

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

7.3. Контрольные вопросы

1. Перечислите требования, предъявляемые к реакциям в осадительном титровании.
 2. Какие из перечисленных веществ: $LiCl$, $NaCl$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ являются стандартными при стандартизации раствора $AgNO_3$?
 3. Как проводится стандартизация рабочих растворов в аргентометрии?
 4. В каких случаях кривая осадительного титрования симметрична относительно точки эквивалентности, а в каких асимметрична?
 5. Чем определяется величина скачка титрования?
 6. В чем заключается метод Мора?
 7. Объясните действие индикатора в методе Мора. Почему этот метод не применяется в кислой и сильнощелочной среде?
 8. Можно ли выполнять аргентометрическое определение по методу Мора хлорид-, бромид-, иодид-ионов? Почему?
 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. Почему кислотность среды оказывает влияние на осадительное титрование с адсорбционными индикаторами?
 13. Объясните возможность титрования галогенидов при совместном присутствии в растворе.
-

Литература

- Аналитическая химия. Проблемы и подходы : в 2-х т : пер. с англ. / под ред. **Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера.** – М. : Мир : АСТ, 2004.
- Отто, М.** Современные методы аналитической химии : в 2-х т. – М. : Техносфера, 2003.
- Основы аналитической химии : в 2-х кн. / под ред. **Ю.А. Золотова.** – М. : Высш. шк., 1996.
- Основы аналитической химии. Практическое руководство. / под ред. **Ю.А. Золотова.** – М. : Высш. шк., 2001.
- Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. / под ред. **Ю.А. Золотова.** – М. : Высш. шк., 2002.
- Васильев, В.П.** Аналитическая химия : в 2-х кн. – М. : Дрофа, 2002.
- Аналитическая химия. Лабораторный практикум. / под ред. В.П. Васильева – М. : Дрофа, 2004.
- Дорохова, Е.Н.** Задачи и вопросы по аналитической химии / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова – М. : Мир, 2001.
- Дерффель, К.** Статистика в аналитической химии / К. Дерффель – М. : Мир, 1994.
- Систематические и случайные погрешности химического анализа. / под ред. **М.С. Черновьянц** – М. : Академкнига, 2004.
- Алексеев, В.Н.** Количественный анализ / В.Н. Алексеев – М.: Химия, 1973.
- Лурье, Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье – М. : Химия, 1980.

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	$2.1 \cdot 10^{-18}$	7.0	$4.8 \cdot 10^{-4}$
2.0	$3.7 \cdot 10^{-14}$	8.0	$5.4 \cdot 10^{-3}$
3.0	$2.5 \cdot 10^{-11}$	9.0	$5.2 \cdot 10^{-2}$
4.0	$3.6 \cdot 10^{-9}$	10.0	$3.5 \cdot 10^{-1}$
5.0	$2.5 \cdot 10^{-7}$	11.0	$8.5 \cdot 10^{-1}$
6.0	$2.2 \cdot 10^{-5}$	12.0	$9.8 \cdot 10^{-1}$

Таблица 5. Константы устойчивости комплексов некоторых металлов с ЭДТА ($I = 0.1, 25^\circ C$)

Катион	β_{MY}	Катион	β_{MY}
Mg^{2+}	$4.9 \cdot 10^8$	Cu^{2+}	$6.3 \cdot 10^{18}$
Ca^{2+}	$5.0 \cdot 10^{10}$	Zn^{2+}	$3.2 \cdot 10^{16}$
Ba^{2+}	$5.8 \cdot 10^7$	Cd^{2+}	$2.9 \cdot 10^{16}$
Pb^{2+}	$2.5 \cdot 10^{18}$	Hg^{2+}	$6.3 \cdot 10^{21}$
Fe^{2+}	$2.1 \cdot 10^{14}$	Co^{3+}	$4.0 \cdot 10^{40}$
Co^{2+}	$2.0 \cdot 10^{16}$	Al^{3+}	$1.3 \cdot 10^{16}$
Ni^{2+}	$4.2 \cdot 10^{18}$	Fe^{3+}	$1.3 \cdot 10^{25}$

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
Введение	3
1. Качество анализа	5
1.1. Общая схема химического анализа	5
1.2. Выбор метода (методики)	5
1.3. Погрешности в химическом анализе	7
1.4. Пробоотбор и пробоподготовка	9
1.5. Обработка результатов анализа методами математической статистики	10
1.5.1. Выявление промахов	10
1.5.2. Расчет доверительного интервала	11
1.5.3. Сравнение дисперсий двух выборок. Сравнение средних двух выборочных совокупностей	13
1.5.4. Значащие цифры и правила округления	16
1.5.5. Распространение погрешностей	18
1.6. Контрольные вопросы	21
2. Химические методы анализа. Гравиметрия	23
2.1. Основные положения	24
2.2. Техника выполнения анализа	26
2.3. Практические работы	37
Работа 1. Определение серной кислоты в растворе	37
Работа 2. Определение сульфатов в смеси солей	39
Работа 3. Определение ацетилсалициловой кислоты	40
Работа 4. Определение железа в растворе	42
2.4. Контрольные вопросы	44
3. Титриметрические методы анализа	46
3.1. Основные положения	46
3.2. Техника выполнения анализа	49
3.3. Вычисления в титриметрическом анализе	52
3.3.1. Метод отдельных навесок	52
3.3.2. Метод пипетирования	54
4. Кислотно-основное титрование	55
4.1. Краткие теоретические сведения	55
4.2. Практические работы	61

Работа 5. Определение содержания серной кислоты в растворе	61
Работа 6. Определение содержания щелочи и соды при их совместном присутствии	67
Работа 7. Определение соляной и уксусной кислот при их совместном присутствии в растворе	
Работа 8. Определение аммиака в солях аммония методом обратного титрования	76
4.3. Контрольные вопросы	78
5. Окислительно-восстановительное титрование	79
5.1. Краткие теоретические сведения	79
5.2. Практические работы	82
Работа 9. Определение содержания железа в растворе соли Мора методом перманганатометрического титрования	82
Работа 10. Определение содержания глицерина в водном растворе	87
Работа 11. Определение содержания меди в растворе методом иодометрического титрования.	89
Работа 12. Определение содержания сахаров.	96
5.3. Контрольные вопросы.	98
6. Комплексометрическое титрование	99
6.1. Краткие теоретические сведения	99
6.2. Практические работы.	103
Работа 13. Определение содержания цинка в растворе	103
Работа 14. Определение содержания железа в растворе	107
Работа 15. Определение содержания меди в растворе	109
Работа 16. Определение содержания кальция и магния при совместном присутствии в растворе	110
Работа 17. Определение содержания меди и цинка при совместном присутствии в растворе	113
6.3. Контрольные вопросы.	115
7. Осадительное титрование	116
7.1. Краткие теоретические сведения.	116
7.2. Практические работы.	118
Работа 18. Определение содержания хлорид-ионов по методу Мора.	118

Работа 19. Определение содержания бромид-ионов по методу Фольгарда	123
7.3. Контрольные вопросы.	125
Литература.	126
Приложение.	127