

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Е. Н. Аликина

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

*Допущено методическим советом
Пермского государственного национального
исследовательского университета в качестве
учебного пособия для студентов, обучающихся
по направлению подготовки бакалавров «Химия»
и по специальности «Фундаментальная и прикладная химия»*



Пермь 2021

УДК 543.062

ББК 24.4

A50

Аликина Е. Н.

A50 Аналитическая химия. Количественный анализ : учебное пособие / Е. Н. Аликина ; Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Пермь, 2021. – 252 с.: ил.

ISBN 978-5-7944-3604-4

Рассмотрены практические приемы проведения количественного химического анализа. Приведены термины, их определения и понятия, способы оценки воспроизводимости и правильности, статистическая обработка результатов химического анализа. Представлены примеры лабораторной посуды и оборудования, их назначение. Описана техника выполнения гравиметрического и титриметрического методов анализа. Приводится большое количество методик лабораторных работ, при выполнении которых студенты смогут освоить практические навыки количественного химического анализа.

Пособие предназначено для студентов химического факультета, изучающих дисциплину «Аналитическая химия».

Ил. 62, Табл. 7, Библиогр.: 11 назв.

УДК 543.062

ББК 24.4

*Печатается по решению ученого совета химического факультета
Пермского государственного национального исследовательского университета*

Рецензенты: кафедра аналитической химии ПГФА Минздрава России
(зав. кафедрой, д-р фарм. наук, профессор
Е. В. Вихарева)

ведущий специалист отдела обеспечения качества
АО НПО «Микроген» в г. Пермь «Пермское НПО
«Биомед» **К. Р. Матвеева**

ISBN 978-5-7944-3604-4

© ПГНИУ, 2021

© Аликина Е. Н., 2021

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	7
Глава 1. Обработка экспериментальных данных	10
1.1. Аналитические процессы и аналитические сигналы	10
1.2. Химический анализ как метрологическая процедура	11
1.3. Классификация погрешностей	13
1.4. Абсолютные и относительные погрешности	14
1.5. Метрологические характеристики	15
1.6. Понятие о генеральной и выборочной совокупности	20
1.7. Оценка и критерии воспроизводимости	21
1.8. Исключение данных	24
1.9. Сравнение выборок	26
1.10. Оценка правильности	29
Глава 2. Лабораторный журнал и его ведение	31
2.1. Рекомендации по ведению лабораторного журнала	32
2.2. Образцы записи в лабораторном журнале	32
Глава 3. Лабораторная посуда, оборудование	37
3.1. Материалы для лабораторной посуды	37
3.2. Лабораторная посуда	42
3.3. Мытье химической посуды	68
3.4. Лабораторное оборудование	69
Глава 4. Гравиметрический метод анализа	89
4.1. Техника гравиметрического анализа	89
4.2. Методики лабораторных работ	102
4.2.1. Определение бария в его солях	102
4.2.2. Определение кристаллизационной воды в кристаллогидрате хлорида бария	106
4.2.3. Определение железа (III) в растворах	108
4.2.4. Определение железа (III) в природных образцах	110
4.2.5. Определение железа (III) в растворах с купфероном	113
4.2.6. Определение кальция в карбонате кальция	114
4.2.7. Определение никеля с диметилглиоксимом в никромовом сплаве	116
4.2.8. Определение алюминия в его растворимых солях	120
4.2.9. Определение вольфрама в вольфрамате натрия	123
4.2.10. Определение кобальта в катализаторе	124
4.2.11. Определение меди в растворе	126
4.2.12. Определение меди в гальваническом растворе	127

4.2.13. Определение калия в шамоте	128
4.2.14. Определение силикатов в жидком стекле	129
4.2.15. Определение фосфатов в его минералах	131
4.3. Вопросы для семинара	133
Глава 5. Титриметрический метод анализа	135
5.1. Способы выражения концентрации растворов	136
5.2. Расчеты в титриметрическом методе анализа.....	139
5.3. Приготовление и стандартизация рабочих растворов.....	141
5.4. Способы титрования.....	145
5.5. Техника выполнения титриметрического анализа	147
5.6. Методики лабораторных работ	149
5.6.1. Метод кислотно-основного титрования	149
5.6.1.1. Приготовление раствора хлороводородной кислоты и определение его коэффициента поправки....	150
5.6.1.2. Определение содержания гидроксида натрия в растворе	153
5.6.1.3. Приготовление раствора гидроксида натрия и определение его коэффициента поправки.....	154
5.6.1.4. Определение граммowego содержания хлороводорода в растворе	158
5.6.1.5. Определение временной (устранимой) жесткости воды	159
5.6.1.6. Определение концентрации карбонатов и гидрокарбонатов в растворе при совместном присутствии (в смеси Вардера)	160
5.6.1.7. Определение граммowego содержания формальдегида в растворе.....	164
5.6.1.8. Определение процентного содержания уксусной кислоты в столовом уксусе	167
5.6.1.9. Определение процентного содержания карбоната кальция в мраморе	168
5.6.1.10. Определение массового содержания аммонийного азота в солях аммония	169
5.6.1.11. Определение массового содержания лимонной кислоты в цитрате кофеина.....	173
5.6.1.12. Определение анилина методом неводного титрования	174
5.6.1.13. Вопросы для семинара.....	175
5.6.2. Метод комплексометрического титрования (хелатометрия).....	177

5.6.2.1. Приготовление раствора ЭДТА и определение его коэффициента поправки	180
5.6.2.2. Определение постоянной жесткости воды	181
5.6.2.3. Определение граммowego содержания меди.....	183
5.6.2.4. Определение граммowego содержания алюминия.....	183
5.6.2.5. Определение граммowego содержания железа	184
5.6.2.6. Определение процентного содержания железа в рудах	185
5.6.2.7. Определение массового содержания бария в растворе.....	186
5.6.2.8. Определение концентрации молибдата в растворе.....	188
5.6.2.9. Вопросы для семинара.....	189
5.6.3. Окислительно-восстановительные методы титрования.....	190
5.6.3.1. Перманганатометрия.....	190
5.6.3.1.1. Приготовление раствора перманганата калия и определение его коэффициента поправки.....	191
5.6.3.1.2. Определение содержания железа в смеси Лунге по методу Мора.....	194
5.6.3.1.3. Определение процентного содержания железа по методу Циммермана – Рейнгарда	195
5.6.3.1.4. Определение граммowego и объемного содержания пероксида водорода.....	198
5.6.3.1.5. Определение процентного содержания щавелевой кислоты в техническом препарате	199
5.6.3.1.6. Определение процентного содержания MnO_2 в пиролюзите.....	200
5.6.3.2. Йодометрия.....	202
5.6.3.2.1. Приготовление раствора тиосульфата натрия и определение его коэффициента поправки	204
5.6.3.2.2. Определение граммowego содержания меди в растворе	208
5.6.3.2.3. Определение процентного содержания меди в сплавах	209
5.6.3.2.4. Определение граммowego содержания меди (II) и железа (III) в растворе при совместном присутствии.....	211

5.6.3.2.5. Определение глюкозы	213
5.6.3.2.6. Определение нитрит-ионов	215
5.6.3.2.7. Приготовление раствора йода и определение его коэффициента поправки	217
5.6.3.2.8. Определение граммowego содержания сульфитов	218
5.6.3.2.9. Определение йодного числа	219
5.6.3.2.10. Определение массового содержания ацетона в технической уксусной кислоте.....	221
5.6.3.2.11. Определение концентрации антипирина в растворе	222
5.6.3.3. Дихроматометрия.....	223
5.6.3.3.1. Определение граммowego содержания железа (II).....	225
5.6.3.3.2. Определение процентного содержания железа в рудах.....	226
5.6.3.3.3. Определение граммowego содержания урана (IV) в растворе.....	228
5.6.3.4. Броматометрия	229
5.6.3.4.1. Определение граммowego содержания сурьмы (III).....	231
5.6.3.4.2. Определение концентрации фенола в растворе	232
5.6.3.5. Вопросы для семинара.....	234
5.6.4. Седиметрическое (осадительное) титрование	235
5.6.4.1. Приготовление раствора нитрата серебра и определение его коэффициента поправки.....	235
5.6.4.2. Определение граммowego содержания хлорид-ионов.....	237
5.6.4.3. Определение процентного содержания серебра в сплавах	238
5.6.4.4. Приготовление раствора нитрата ртути (I) и определение его коэффициента поправки.....	240
5.6.4.5. Определение граммowego содержания хлорид-ионов.....	241
5.6.4.6. Вопросы для семинара.....	242
Список литературы	243
Приложения	244

ВВЕДЕНИЕ

Количественный анализ находит широкое применение в самых различных областях науки и техники, он тесно связан с общей химией, химической технологией, исследованиями полезных ископаемых, металлургией, почвоведением и другими областями. Развитие количественного анализа в значительной степени определяется требованиями практики – необходимостью исследовать различные материалы, а также химические соединения, получаемые в лаборатории и промышленности.

Химики-аналитики, работающие в заводских лабораториях, часто несут ответственность за качество производимого продукта или поступающего сырья. К тому же химики-аналитики востребованы в клинических лабораториях. Нужно ли говорить о важности анализов для диагностики состояния здоровья пациентов. Как правило, химики этого направления используют химические знания и открытия для анализа реальных образцов. Так как средства и техника эксперимента хорошо известны и определены, то у аналитика имеется лишь незначительная возможность для новшеств и ошибок.

Другое поле деятельности – развитие новых аналитических методов и совершенствование уже существующих. Открытия и новейшая аппаратура в химии, физике или технике часто продуцируют новые аналитические методы. Например, масс-спектрометрия, первоначально разработанная как инструмент для ядерных физиков, была широко использована и в химии: от определения структуры в органической химии до анализа изотопов на уровне следовых количеств. Подобно этому рентгеновская и электронная спектроскопия используется в настоящее время преимущественно в приложении к химии.

Развитие новых методов часто обусловлено конкретными задачами. Так, для анализа и контроля загрязнения окружающей среды были использованы хроматографические и электрохимические методы, одновременно была повышена чувствительность этих методов с точки зрения особенностей аналитической проблемы. Особенно заслуживает внимания практика усовершенствования уже существующих методов, когда повышается правильность или понижается стоимость анализа. Очень часто этого можно достигнуть путем автоматизации уже существующего метода. Контроль за экспериментом и получение результатов могут осуществляться посредством небольшого компьютера, который стоит меньше, а выполняет операции более надежно, чем любая другая система.

Для развития метода важна не только техника. Конечно, техника может играть главную роль в успешном выполнении экспериментов, если только представления и схемы, лежащие в основе метода, уже сформулированы. Однако разработка системы для химического измерения требует знакомства как с основными принципами и возможностями развиваемого метода, так и с целями и практическими аспектами химических экспериментов. Так, химик-аналитик, занимающийся разработкой нового метода, предусматривает, например, совместную работу с физиками, у которых есть совершенный масс-спектрометр, и с органиками, которые интересуются определением структуры органических соединений. Такой контакт является стимулирующим и важным для развития новых методов и часто становится решающей ступенью для открытий в области химии.

В настоящее время химик-аналитик сталкивается с таким множеством методов, иногда противоречивых, но уже установившихся, видоизмененных, а также совершенно новых, что становится практически невозможно не отставать одновременно во всех областях. По этой причине большинство

работающих на высоком уровне химиков-аналитиков выбирают одну область, такую, например, как аналитическое разделение, спектрохимический или электрохимический анализ, которой они уделяют основное внимание, стараясь тем временем не отставать от уровня знаний в других областях, необходимых для работы. Внутри каждой из многочисленных и довольно обширных областей действительная сфера научных исследований обычно бывает еще сужена. Например, электроаналитик может выбрать для изучения механизмы органических электродных реакций, использовать ионоселективные электроды для наблюдения за загрязнением окружающей среды или для биологического анализа, а также совершенствовать новые кулонометрические методы для неводного титрования органических соединений. Ученые, работающие в области аналитических разделений, могут уделять основное внимание конструированию новых детекторов для использования их в жидкостной хроматографии, улучшению свойств ионообменных смол для разделения оптически активных соединений или хроматографическому исследованию биологических жидкостей, содержащих продукты распада лекарств. Аналитики-спектрохимики могут сосредоточить свое внимание на фундаментальных исследованиях – изучении влияния процессов, происходящих в пламени, оценке воспроизводимости и правильности атомно-абсорбционной спектрометрии, изучении спектроскопических быстрых и чувствительных методов измерений веществ, представляющих биологический или фармакологический интерес, конструировании и оценке новой аппаратуры для спектроскопического определения молекулярной структуры.

ГЛАВА 1. ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Несмотря на то, что обработка данных производится после их получения, мы обсудим эти вопросы в первой главе пособия, поскольку знание основ статистического анализа важно при выполнении экспериментов. Оно необходимо для оценки значимости полученных данных, а следовательно, для контроля каждой стадии анализа.

Расширение традиционного круга задач, переход от элементного к многоуровневому анализу систем, в которых структурными единицами анализа являются фрагменты молекул (функциональные группы, радикалы) или отдельные молекулы (аминокислоты в полипептидах, нуклеотиды в ДНК и РНК, макромолекулы в природных и синтетических полимерах), требует все более четкой и строгой оценки надежности результатов анализа и их квалифицированной математической обработки. При этом следует отчетливо осознавать, что само по себе применение новых и новейших методов анализа с использованием лучших приборов еще не гарантирует ни хорошей воспроизводимости, ни правильности результатов определения и требует от химиков-аналитиков вдумчивого и квалифицированного анализа и оценки погрешностей различной природы.

Метрология составляет важнейший раздел аналитической химии, а метрологический контроль и обработка результатов анализа, и в первую очередь оценка воспроизводимости и правильности, являются необходимым этапом при решении любой задачи количественного анализа.

1.1. Аналитические процессы и аналитические сигналы

Понятие об аналитическом процессе представляет собой обобщение понятия «аналитическая реакция», сложившегося в классической аналитической химии в первой половине XX в. *Аналитической реакцией* называют процесс взаимодействия определяемого компонента с другим химическим веществом – *аналитическим реагентом*, в результате которого происходят видимые или доступные для регистрации изменения: появление

окраски, выпадение осадка, выделение газа, образование кристаллов определенной формы. Аналогично под **аналитическим процессом** следует понимать процесс взаимодействия анализируемого вещества с внешним по отношению к нему источником возбуждения, сопровождающийся поглощением или выделением характеристических порций – квантов энергии и соответствующих им аналитических сигналов.

Химический анализ можно рассматривать как информационный процесс, конечный результат которого может быть зарегистрирован в форме информации о качественном и количественном составе анализируемого объекта. Реальным образом этой информации является аналитический сигнал – регистрируемая визуально или на приборе величина физического свойства анализируемого объекта, функционально связанная с содержанием определяемого компонента.

Под **аналитическим сигналом** в соответствии с рекомендацией Научного совета по аналитической химии будем понимать «среднее значение результатов измерения физической величины в заключительной стадии анализа, функционально связанное с содержанием определяемого компонента».

Аналитический сигнал – это некая экстенсивная величина (пропорциональная массе или концентрации) физического свойства анализируемой пробы. Примерами таких величин могут служить масса гравиметрической формы (гравиметрический метод анализа), объем титранта (титриметрический метод), оптическая плотность (спектрофотометрический метод), интенсивность линии (атомно-эмиссионный метод), радиоактивность (радиометрический метод) и др.

1.2. Химический анализ как метрологическая процедура

С позиций **метрологии** – науки об измерениях – химический анализ есть измерение химического состава вещества. В химическом анализе измеряемой величиной является число химических частиц (атомов, ионов, молекул) одного или нескольких видов в исследуемых образцах. В этом его несомненное сходство с другими метрологическими

операциями – измерениями массы, длины, силы тока и т.д. Специфика химического анализа как метрологической процедуры состоит в следующем:

1. Довольно часто измерению подлежат одновременно не одно, а несколько количеств – содержаний разнородных компонентов. Именно поэтому химическому анализу в отличие от большинства других измерений должна предшествовать или сопутствовать **процедура идентификации**, т.е. установления качественной тождественности структурных единиц анализируемого объекта эталонным единицам. Такими эталонными единицами, по-видимому, следует считать индивидуальные атомы, молекулы или ионы. Фактически эталонами качественного анализа являются простые (элементарные) вещества и их соединения. Эталонами в количественном анализе могут служить чистые элементы (> 99,9 %) и чистые и стабильные химические соединения, в которых содержание основного вещества практически равняется 100 %, (NaCl, K₂Cr₂O₇, KIO₃, Na₂C₂O₄, Na₂CO₃ (безводный) и т.д.).

2. Само измерение носит не прямой, а косвенный характер, поскольку непосредственно измеряется не число частиц того или иного вида, а их совокупная масса – в гравиметрии, расход реагента – в титриметрии или другие физические параметры, пропорциональные массе. Кроме того, обычно химический анализ многостадийен и включает ряд предварительных операций, предшествующих конечному определению.

3. Поскольку в ходе химического анализа часто измеряется состав многокомпонентных систем, измерения состава осложнены эффектами взаимного влияния компонентов. Последнее выражается в частичном наложении и перекрывании аналитических сигналов нескольких компонентов, а также в специфическом влиянии матричной основы пробы на интенсивность аналитического сигнала. Поэтому измерения химического состава отягощены погрешностями, обычно тем более значительными, чем сложнее состав анализируемого объекта. Отсюда же вытекает принципиальная невозможность приготовления единого стандартного образца для химического

анализа на заданный компонент безотносительно к остальному составу анализируемого образца.

1.3. Классификация погрешностей

Рассмотрим наиболее распространенные варианты классификаций погрешностей с указанием главного принципа, положенного в их основу:

1. По способу выражения (вычисления) погрешности принято делить на *абсолютные* и *относительные*.

2. В зависимости от того, завышают или занижают погрешности результат измерения в сравнении с истинным или средним значением, их можно подразделить на *положительные* и *отрицательные*.

3. По типу связи между погрешностью и измеряемой величиной различают *постоянные*, значение которых не зависит от самой измеряемой величины, и *пропорциональные* погрешности, значение которых пропорционально измеряемой величине.

4. В зависимости от характера причин, которые их вызывают, различают *случайные*, *систематические* погрешности и *промахи*.

5. Погрешность может быть оценена относительно *единичного измерения*, *среднего* из нескольких параллельных определений, *серии однотипных измерений* или *метода анализа* в целом.

6. По источникам происхождения погрешности химического анализа подразделяют на *инструментальные*, *реактивные*, *методические*, *погрешности пробоотбора* и т.д.

7. В зависимости от того, производится ли оценка непосредственно измеряемой величины или величины, расчет которой опосредован через ряд других экспериментальных величин с помощью определенной математической зависимости, различают погрешности *прямых* и *косвенных* определений.

1.4. Абсолютные и относительные погрешности

Пусть измеряемая величина имеет истинное значение $X_{ист}$. Естественно, отдельные найденные в процессе измерения значения этой величины $X_1, X_2, X_3, \dots, X_{n-1}, X_n$ заведомо не вполне точны, т.е. не совпадают с $X_{ист}$. Величина

$$\delta_{X_i} = X_i - X_{ист}$$

носит название абсолютной погрешности и является мерой **абсолютной точности** i -го измерения. Поскольку истинное значение величины $X_{ист}$, как правило, неизвестно, реальную оценку погрешности проводят, используя вместо $X_{ист}$ **среднее арифметическое**:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}.$$

Величина

$$d_i = X_i - \bar{X}$$

называется **абсолютным отклонением** и является **мерой воспроизводимости**, т.е. характеризует отклонение i -го измерения от среднего значения \bar{X} .

Величины

$$\varepsilon_{X_i} = \frac{\delta_{X_i}}{X_{ист}} \quad \text{и} \quad E_{X_i} = \frac{d_i}{\bar{X}}$$

являются соответствующими **относительными ошибками** i -го измерения, выраженными в долях абсолютной ошибки и абсолютного отклонения от измеряемой величины или ее среднего значения.

Вполне очевидно, что основная задача любого измерения – снизить ошибки ε_{X_i} и E_{X_i} . Принципиально возможны два пути, ведущие к этой цели: либо уменьшить значение абсолютной погрешности δ_{X_i} или d_i при сохранении постоянства $X_{ист}$ или \bar{X} , либо увеличить измеряемую величину при неизменном значении абсолютной погрешности. В химическом анализе первый путь равносильен повышению

класса точности приборов и чувствительности методов анализа, что доступно далеко не всегда из соображений трудоемкости и экономичности анализа. Второй путь формально эквивалентен увеличению массы анализируемой пробы и часто представляется легко доступным. Однако чтобы успешно идти этим путем, нужно быть уверенным, что значения абсолютных погрешностей не возрастают при увеличении массы анализируемой пробы.

1.5. Метрологические характеристики

К основным метрологическим характеристикам различных методов анализа относятся чувствительность, воспроизводимость, предел обнаружения и правильность.

Понятие *правильности* характеризует степень близости измеренного значения некоторой величины и ее истинного значения. Истинное значение в строгом смысле слова, как правило, никогда не известно. Поэтому более реалистичным определением правильности была бы близость между измеренным значением и значением, принимаемым за истинное (действительное).

Действительное значение – это экспериментально полученное или расчетное значение, настолько близкое к истинному, что может быть использовано вместо него. За действительное значение, например, может быть принято определяемое содержание компонента в стандартном образце.

Воспроизводимость по определению есть степень близости между результатами повторных измерений одной и той же величины. Мерой воспроизводимости может служить стандартное отклонение, относительное стандартное отклонение и размах данных (рис. 1).

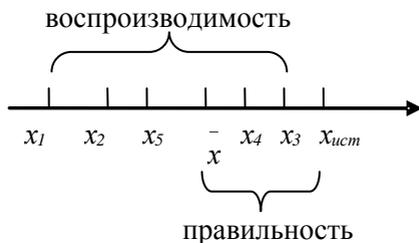


Рис. 1. Понятие правильности и воспроизводимости

На показатели правильности и воспроизводимости влияют погрешности двух типов: систематические (детерминированные) и случайные (недетерминированные).

Систематические погрешности – это погрешности, величина которых может быть определена, их можно избежать или скорректировать. Систематическая погрешность возникает под действием постоянных причин. К основным источникам систематических погрешностей относятся:

- применяемые приборы (весы, разновесы, измерительные сосуды и т.п.);
- методика измерения, имеющая постоянную погрешность;
- реактивы, содержащие примеси;
- метод анализа, содержащий ряд погрешностей, например, из-за некоторой растворимости осадка, неколичественной реакции взаимодействия, а также неизбежных потерь и загрязнений;
- субъективные погрешности, например неправильная оценка окраски раствора.

Такие погрешности можно выявить, устранить или учесть при расчетах. Они постоянны во всех измерениях или изменяются с определенной закономерностью. Систематические погрешности имеют определенный знак. Для выявления систематической погрешности используют стандартные образцы, варьирование массы навески, метод добавок, сравнение результатов анализа независимыми методами. Величина систематической погрешности служит оценкой **правильности** измерения или метода измерения.

Случайные погрешности отражают неопределенность результата, присущую любому измерению. Случайные погрешности проявляются в виде небольших различий между результатами последовательных измерений одной и той же величины, проводимых одним и тем же аналитиком в одних и тех же условиях. Конкретное значение каждой такой погрешности невозможно предсказать и оценить заранее. Массив значений случайных погрешностей подчиняется некоторому закону случайного распределения. Поэтому для того, чтобы в серии экспериментальных данных оценить наиболее вероятный результат, нужно применять методы теории вероятностей.

Случайные погрешности химического анализа обычно подчиняются нормальному, или гауссовому, закону распределения. График функции распределения Гаусса изображен на рис. 2. Параметр σ представляет собой стандартное отклонение для бесконечной серии результатов (генеральной совокупности) и характеризует их воспроизводимость, т.е. степень разброса данных. Из рисунка видно, что чем больше погрешность по абсолютной величине, тем реже она встречается, а кроме того, частоты появления положительных и отрицательных погрешностей одинаковы.



Рис. 2. Кривая нормального распределения погрешностей

Случайные погрешности вызываются не постоянными причинами, а переменными, и поэтому при повторном измерении могут изменяться как по причине, так и по знаку. Причины таких погрешностей:

- случайные погрешности при использовании разных гирек разновеса;
- изменение температуры во время измерения;
- ослабление внимания при работе, случайные потери, загрязнения и т.п.

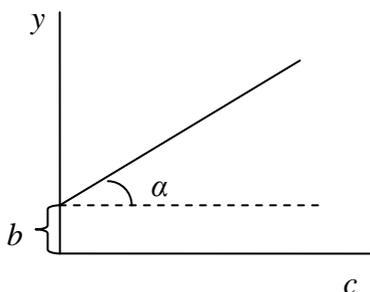
Случайную погрешность нельзя измерить и учесть, но можно оценить по законам математической статистики. Случайная погрешность характеризует разброс результатов в серии измерений и определяет **воспроизводимость** таких измерений.

Чувствительность – величина, которая определяется тем минимальным количеством вещества, которое можно обнаружить или определить данным методом, по данной методике. Чувствительность – собирательное понятие, включающее три количественные характеристики:

- 1) коэффициент чувствительности S ,
- 2) предел обнаружения C_{min} ,
- 3) нижняя граница определяемых содержаний C_n .

Коэффициент чувствительности S характеризует отклик аналитического сигнала (y) на содержание компонента (c). S – это значение первой производной градуировочной функции при определенном содержании компонента. Для прямолинейных градуировочных графиков S – это тангенс угла наклона прямой $y = Sc + b$ (рис. 3).

Чем больше S , тем меньшие количества компонента можно обнаружить, используя один и тот же аналитический сигнал. Чем больше S , тем точнее можно определить одно и то же количество вещества.



$$S = \frac{\Delta y}{\Delta c} = \frac{dy}{dc} = \operatorname{tg} \alpha$$

Рис. 3. Прямолинейный градуировочный график

Предел обнаружения C_{min} – наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие компонента с заданной доверительной вероятностью. Таким образом, понятие предела обнаружения относится к области *качественного* анализа и определяет минимальное содержание компонента.

В *количественном* химическом анализе обычно приводят *интервал* (диапазон) определяемых содержаний – область значений определяемых содержаний, предусмотренная данной методикой и ограниченная нижней и верхней границами определяемых содержаний.

Верхняя граница C_v – наибольшее значение количества или концентрации компонента, определяемое по данной методике. Оно ограничено, как правило, изученным интервалом или возможностью измерения аналитического сигнала с достаточной точностью.

Аналитика больше интересуется C_n – наименьшее содержание компонента, определяемое по данной методике. За нижнюю границу обычно принимают то минимальное количество или концентрацию, которые можно определить с относительным стандартным отклонением $\sigma_r \leq 0,33$.

1.6. Понятие о генеральной и выборочной совокупности

Рассмотрим такую ситуацию. Предположим, что перед химиком-аналитиком стоит задача аттестовать большую партию однотипных изделий на содержание некоторого компонента. Пусть, для определенности, это будет партия из 10 тысяч германиевых диодов, которые необходимо охарактеризовать содержанием примесного элемента кремния. Теоретически технологический режим изготовления должен обеспечить постоянство химического состава всех изделий данной партии. Однако в любом процессе существует большое число неконтролируемых фактов, которые не могут быть устранены даже при самой тщательной проработке технологического режима. Поэтому содержание примесного кремния будет колебаться от изделия к изделию. Иными словами, концентрация кремния будет случайной величиной. Естественно, что аналитик в целях аттестации не может подвергнуть анализу все 10 тысяч изделий, ибо это связано с огромными затратами времени и средств.

Для характеристики всей партии аналитик отберет некоторое относительно небольшое число изделий и проведет в них определение кремния. Очевидно, среднее содержание, найденное при анализе нескольких образцов, можно считать мерой содержания кремния во всей партии. Этот общепринятый метод исследования массовых явлений носит название **выборочного метода**. Отобранная для анализа часть изделий называется выборкой, или **выборочной совокупностью**, а совокупность всех изделий – **генеральной совокупностью**. Выборка, очевидно, должна как можно более походить на генеральную совокупность, чтобы по ней можно было более или менее строго судить о последней. Поскольку выборочная совокупность всегда имеет конечный объем и составляет только более или менее представительную часть генеральной, необходимо ясно представлять себе, что вполне точная количественная характеристика последней, по существу, недостижима. С другой стороны, чем представительнее выборка, тем более надежные данные могут быть получены при ее статистической обработке.

1.7. Оценка и критерии воспроизводимости

Любой набор результатов анализа должен сопровождаться характеристикой их воспроизводимости. Существуют различные способы выражения воспроизводимости: размах (R), отклонение от среднего значения измерений (\bar{X}); дисперсия (σ^2); стандартное отклонение (σ).

Разность наименьшего и наибольшего результатов (или измеренных значений) указывает на их *размах* (R), по величине которого можно судить о качестве выполнения определения

$$R = X_{\max} - X_{\min}.$$

Получив ряд результатов, аналитик должен будет решить вопрос: которому из них следует отдать предпочтение и какова ошибка этого выбранного результата?

Среднее арифметическое находится как сумма значений всех полученных результатов, деленная на их число:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}.$$

Медиана – это тот единичный результат, относительно которого число результатов с бльшим или мёньшим значениями одинаково. При нечетном количестве результатов медиана совпадает с центральным результатом выборки, при четном – она является средним арифметическим двух центральных результатов.

Пример 1. Найти среднее и медиану результатов определения сульфат-иона в растворе серной кислоты (%): 24,05; 24,21; 24,33; 24,05; 24,22.

Решение. Сначала находим среднее значение:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^5 X_i}{5} = \frac{24,05 + 24,21 + 24,33 + 24,05 + 24,22}{5} = 24,17 \text{ \%}.$$

Для нахождения медианы располагаем результаты в порядке возрастания: 24,05; 24,05; 24,21; 24,22; 24,33. В данном случае ($n = 5$) медианой является центральный результат $M = 24,21 \text{ \%}$.

Отклонение от среднего (d_i) – это разность между единичным результатом и средним:

$$d_i = X_i - \bar{X}.$$

Пример 2. Найти отклонения от среднего и среднее отклонение результатов определения объема колбы (мл): 100,07; 100,01; 99,92; 100,10; 99,95.

Решение. Находим среднее значение объема колбы:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^5 X_i}{5} = \frac{100,07 + 100,01 + 99,92 + 100,10 + 99,95}{5} = 100,01 \text{ мл.}$$

Находим единичные отклонения (мл):

$$d_1 = X_1 - \bar{X} = 100,07 - 100,01 = 0,06;$$

$$d_2 = X_2 - \bar{X} = 100,01 - 100,01 = 0,00;$$

$$d_3 = X_3 - \bar{X} = 99,92 - 100,01 = -0,09;$$

$$d_4 = X_4 - \bar{X} = 100,10 - 100,01 = 0,09;$$

$$d_5 = X_5 - \bar{X} = 99,95 - 100,01 = -0,06.$$

Вычисляем среднее отклонение:

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + |d_4| + |d_5|}{5} = \frac{0,06 + 0,00 + 0,09 + 0,09 + 0,06}{5} = 0,06 \text{ мл.}$$

Дисперсия и стандартное отклонение характеризуют рассеяние ряда вариантов относительно среднего. Дисперсию малой (при $n < 10$) выборки (σ) вычисляют по формуле

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}.$$

Стандартное отклонение представляет собой квадратный корень из дисперсии, взятый с положительным знаком, и имеет размерность измеряемой величины:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}.$$

Стандартное отклонение является оценкой возможности погрешности результата единичного измерения. Средний результат из n измерений характеризуется меньшим возможным разбросом значений по сравнению с единичными результатами. Чем больше n , тем меньше этот разброс. При очень большом n среднее практически не отличается от $X_{уст}$, и разброс его значений стремится к нулю.

Часто стандартное отклонение выражают в относительной форме – в виде относительного стандартного отклонения, представляющего собой отношение стандартного отклонения к среднему. Обычно его выражают в процентах и в этом случае он иногда называется *коэффициентом вариации*:

$$\sigma_r = \frac{\sigma}{\bar{X}}.$$

Оценка воспроизводимости тем надежнее, чем больше число измерений. Наименьшее число параллельных измерений – три. Воспроизводимость результатов измерений можно повысить, увеличив число данных. Числом повторных измерений, достаточных для практических целей, можно считать такое, при котором стандартное отклонение среднего, характеризующее случайную погрешность, станет сравнимым по величине с систематической погрешностью.

Пример 3. Рассчитайте дисперсию и стандартное отклонение (абсолютное и относительное) выборки результатов определения кальция в природной воде ($мг/л$): 4,25; 4,00; 4,00; 4,41; 4,60.

Решение. Находим среднее значение содержания кальция:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^5 X_i}{5} = \frac{4,25 + 4,00 + 4,00 + 4,41 + 4,60}{5} = 4,25 \text{ мг / л.}$$

Вычисляем единичные отклонения от среднего ($мл$):

$$d_1 = X_1 - \bar{X} = 4,25 - 4,25 = 0,00;$$

$$d_2 = X_2 - \bar{X} = 4,00 - 4,25 = -0,25;$$

$$d_3 = X_3 - \bar{X} = 4,00 - 4,25 = -0,25;$$

$$d_4 = X_4 - \bar{X} = 4,41 - 4,25 = 0,16;$$

$$d_5 = X_5 - \bar{X} = 4,60 - 4,25 = 0,35.$$

Рассчитываем стандартное отклонение:

$$\sigma = \sqrt{\frac{(0,00)^2 + (-0,25)^2 + (-0,25)^2 + (0,16)^2 + (0,35)^2}{5 - 1}} = 0,26 \text{ мл.}$$

Осталось посчитать относительное стандартное отклонение:

$$\sigma_r = \frac{\sigma}{\bar{X}} = \frac{0,26}{4,25} \cdot 100 \% = 6,1 \%$$

1.8. Исключение данных

Часто в серии результатов параллельных анализов один из результатов заметно отличается от остальных. В таких случаях необходимо принять решение, исключить такой результат из серии или оставить его. Разумеется, всегда есть соблазн удалить вообще все крайние значения, поскольку они могут существенно ухудшить общую статистику – увеличить значения стандартного отклонения и дисперсии, а также значительно изменить величину среднего. Часто применяют следующий прием: при $n \geq 5$ отбрасывается наибольшее и наименьшее значение результатов, по остальным рассчитываются все параметры. Но единственным надежным основанием для удаления результата может служить установленный факт грубой ошибки, допущенной при его получении. Сохранять такой результат в массиве данных нельзя.

Предложено множество тестов, позволяющих решать вопрос об удалении результата чисто статистическими методами. Все они, так или иначе, основаны на оценке величины некоторого интервала, внутри которого должны находиться результаты, имеющие статистический смысл.

Проблема состоит в том, как же именно оценить такой интервал. Если он окажется слишком узким, то вполне «хорошие» результаты могут быть отброшены. Если слишком широким – в серии слишком часто будут оставаться ошибочные данные. Среди ряда тестов одним из наиболее статистически корректных является **Q-тест**. Сначала все данные располагаются в порядке возрастания (ранжируются). Затем вычисляют разность между подозрительным значением и значением, ближайшим к нему (R_1), и делят эту разность на размах всей серии:

$$Q_{\text{эксн}} = \frac{R_1}{R}.$$

Полученное отношение сравнивают с табличным значением $Q_{\text{табл}}$. Если экспериментальное значение равно табличному или превышает его, подозрительное значение следует отбросить.

Для малых выборок (от трех до пяти значений) Q-тест может выявить промах только в том случае, если его отличие от остальных значений весьма высоко. При этом вероятность, что промах останется в серии, высока, следовательно, значение среднего арифметического окажется сильно искаженным. В подобных случаях рекомендуется в качестве результата анализа указывать не среднее арифметическое, а медиану. Перед средним арифметическим медиана имеет то преимущество, что ее величина не подвержена столь сильному влиянию промахов.

Пример 4. Получены следующие результаты определения меди в латуни (%): 12,29; 12,24; 12,48; 12,20. Решите вопрос об исключении выпадающего результата ($P = 0,90$).

Решение. Предполагаем, что выпадает результат 12,48. Располагаем результаты в порядке возрастания: 12,20; 12,24; 12,29; 12,48.

Рассчитываем значение $Q_{\text{эксн}}$. Для этого находим величины R_1 и R :

$$R_1 = 12,48 - 12,29 = 0,19,$$

$$R = 12,48 - 12,20 = 0,28,$$

$$Q_{\text{эксн}} = \frac{R_1}{R} = \frac{0,19}{0,28} = 0,68.$$

По табл. 1 приложения А находим $Q_{\text{табл}}$:
при $n = 4$ и $P = 0,90$ $Q_{\text{табл}} = 0,76$.

Очевидно, что $Q_{\text{эксн}} < Q_{\text{табл}}$, следовательно, результат 12,48 нужно оставить в выборке.

1.9. Сравнение выборок

С применением методов математической статистики можно не только оценить результаты и случайные погрешности единичной серии результатов химического анализа, но сравнивать данные двух совокупностей. Это могут быть результаты анализа одного и того же объекта, полученные двумя разными методами, в двух разных лабораториях, различными аналитиками.

Сравнение двух дисперсий проводится при помощи ***F-распределения*** (распределения Фишера). Если имеются две выборочные совокупности с дисперсиями σ_I^2 и σ_{II}^2 и числами степеней свободы $f_1 = n_1 - 1$ и $f_2 = n_2 - 1$ соответственно, то значение $F_{\text{эксн}}$ рассчитывают по формуле

$$F_{\text{эксн}} = \frac{\sigma_I^2}{\sigma_{II}^2} \text{ при } \sigma_I^2 > \sigma_{II}^2.$$

Полученное значение сравнивают с табличным значением F -распределения. Если $F_{\text{эксн}} > F_{\text{табл}}$ при выбранной доверительной вероятности, то расхождение между дисперсиями значимо и рассматриваемые выборочные совокупности различаются по воспроизводимости. Если $F_{\text{эксн}} \leq F_{\text{табл}}$, то различие в дисперсии имеет случайный характер.

Если расхождение между дисперсиями незначимо, можно сравнивать средние \bar{X}_1 и \bar{X}_2 двух выборочных совокупностей, т.е. выяснить, есть ли статистически значимая разница между результатами анализов, представленных этими сериями. Для этого предварительно рассчитывают среднее взвешенное двух дисперсий:

$$(\bar{\sigma})^2 = \frac{f_1 \sigma_I^2 + f_2 \sigma_{II}^2}{f_1 + f_2},$$

а затем – величину

$$t_{\text{эксп}} = \frac{\left| \bar{X}_1 - \bar{X}_2 \right| \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}}{\sqrt{\left(\bar{\sigma} \right)^2}}.$$

Значение $t_{\text{эксп}}$ сравнивают с $t_{\text{табл}}$ при числе степеней свободы $f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2$ и заданной доверительной вероятностью P (создают и проверяют *нуль-гипотезу*). Если $t_{\text{эксп}} > t_{\text{табл}}$, то расхождение между \bar{X}_1 и \bar{X}_2 значимо, выборки не принадлежат одной генеральной совокупности. Если $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$, то расхождение между средними двух серий незначимо. Следовательно, все данные обеих серий можно объединить и рассматривать как одну выборочную совокупность из $n_1 + n_2$ результатов.

Пример 5. Получены следующие результаты определения марганца в стали (%): 0,80; 0,81; 0,78; 0,83 (фотометрическим методом); 0,76; 0,70; 0,74 (спектральным методом). Сравните воспроизводимость методов (при доверительной вероятности 95 %).

Решение. Находим среднее значение содержания марганца (%):

$$\bar{X}_1 = \frac{\sum_{i=1}^4 X_i}{4} = \frac{0,80 + 0,81 + 0,78 + 0,83}{4} = 0,81,$$

$$\bar{X}_2 = \frac{\sum_{i=1}^3 X}{3} = \frac{0,76 + 0,70 + 0,74}{3} = 0,73.$$

Вычисляем единичные отклонения от среднего (%):

$$d_1 = X_1 - \overline{X_1} = 0,80 - 0,81 = -0,01;$$

$$d_2 = X_2 - \overline{X_1} = 0,81 - 0,81 = 0,00;$$

$$d_3 = X_3 - \overline{X_1} = 0,78 - 0,81 = -0,03;$$

$$d_4 = X_4 - \overline{X_1} = 0,83 - 0,81 = 0,02;$$

$$d_5 = X_5 - \overline{X_2} = 0,76 - 0,73 = 0,03;$$

$$d_6 = X_6 - \overline{X_2} = 0,70 - 0,73 = -0,03;$$

$$d_7 = X_7 - \overline{X_2} = 0,74 - 0,73 = 0,01.$$

Рассчитываем дисперсию обеих выборок:

$$\sigma_I^2 = \frac{(-0,01)^2 + (0,00)^2 + (-0,03)^2 + (0,02)^2}{4-1} = 0,00047,$$

$$\sigma_{II}^2 = \frac{(0,03)^2 + (-0,03)^2 + (0,01)^2}{3-1} = 0,00095.$$

Вычислим $F_{\text{эксн}}$ (при условии, что $\sigma_{II}^2 > \sigma_I^2$).

$$F_{\text{эксн}} = \frac{\sigma_{II}^2}{\sigma_I^2} = \frac{0,00095}{0,00047} = 2,0.$$

Находим $F_{\text{табл}}$ при $P = 0,95$ (по табл. 2 Приложения), учитывая, что числа степеней свободы выборки с большей дисперсией стоят в горизонтальном ряду таблицы, а числа степеней свободы выборки с меньшей дисперсией – в вертикальном ряду: $F_{\text{табл}} = 9,6$. Как видно, $F_{\text{эксн}} \leq F_{\text{табл}}$, следовательно, воспроизводимость фотометрического и спектрального методов определения марганца одинакова.

Пример 6. Можно ли объединить результаты определения марганца в стали, приведенные в предыдущем примере, для нахождения истинного содержания?

Решение. Для решения вопроса об объединении выборок сравним их средние, создав нуль-гипотезу с привлечением t -критерия. Поскольку воспроизводимость обоих методов одинакова, объединяем выборки для вычисления стандартного отклонения:

$$\bar{\sigma} = \sqrt{\frac{f_1 \sigma_I^2 + f_2 \sigma_{II}^2}{f_1 + f_2}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 0,00047 + 2 \cdot 0,00095}{3 + 2}} = 0,026.$$

Вычисляем разность $|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|$ по статистическим критериям, найдя t -коэффициент при $P = 0,95$ и $f = 5$:

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| = t_{p,f} \cdot \sigma \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}} = 2,57 \cdot 0,026 \sqrt{\frac{4 + 3}{4 \cdot 3}} = 0,051.$$

Экспериментально наблюдаемая разность $|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| = |0,81 - 0,73| = 0,08$ больше расчетной, следовательно, нуль-гипотеза не подтверждается и результаты определения марганца объединить нельзя. По-видимому, в одном из методов допущена систематическая ошибка.

1.10. Оценка правильности

Если истинное значение известно, то правильность характеризуется разностью между полученным результатом и истинным. Но чаще всего истинное значение неизвестно. Поэтому при представлении реальных результатов анализа указывается также оценка их неопределенности. **Неопределенность** результатов выражают в форме доверительного интервала, в котором находится искомая величина с определенной доверительной вероятностью (доверительная вероятность P показывает, сколько результатов из 100 попадает в данный интервал). Величина доверительного интервала μ определяется воспроизводимостью результатов, их числом и доверительной вероятностью:

$$\mu = \frac{t_{p,n} \cdot \sigma}{\sqrt{n}},$$

где σ – стандартное отклонение выборки; $t_{p,n}$ – коэффициент Стьюдента, приводимый в таблицах для разных доверительных вероятностей (P).

Пример 7. При выплавке легированной стали измерили содержание углерода в различных пробах и получили

следующие результаты (%): 0,42; 0,44; 0,47; 0,41; 0,44; 0,43; 0,40, 0,43. Найдите доверительный интервал (μ) и доверительные границы с доверительной вероятностью ($P = 90\%$).

Решение. Находим среднее арифметическое выборки:

$$\bar{X} = \frac{0,42 + 0,44 + 0,47 + 0,41 + 0,44 + 0,43 + 0,40 + 0,43}{8} = 0,43 (\%).$$

Вычисляем единичные отклонения от среднего (%):

$$d_1 = X_1 - \bar{X} = 0,42 - 0,43 = -0,01;$$

$$d_2 = X_2 - \bar{X} = 0,44 - 0,43 = 0,01;$$

$$d_3 = X_3 - \bar{X} = 0,47 - 0,43 = 0,04;$$

$$d_4 = X_4 - \bar{X} = 0,41 - 0,43 = -0,02;$$

$$d_5 = X_5 - \bar{X} = 0,44 - 0,43 = 0,01;$$

$$d_6 = X_6 - \bar{X} = 0,43 - 0,43 = 0,00;$$

$$d_7 = X_7 - \bar{X} = 0,40 - 0,43 = -0,03;$$

$$d_8 = X_8 - \bar{X} = 0,43 - 0,43 = 0,00.$$

Рассчитываем стандартное отклонение:

$$\sigma = \sqrt{\frac{(-0,01)^2 + (0,01)^2 + (0,04)^2 + (-0,02)^2 + (0,01)^2 + 0 + (-0,03)^2 + 0}{8-1}} = 0,020 \%.$$

Находим по табл. 3 Приложения А коэффициент Стьюдента для $n = 8$ и $P = 0,90$. Вычисляем доверительный интервал:

$$\mu = \frac{1,90 \cdot 0,020}{\sqrt{8}} = 0,04 \%.$$

Используя значение среднего, выражаем доверительные границы ($\bar{X} \pm \mu$):

$$0,43 \pm 0,04 \%.$$

ГЛАВА 2. ЛАБОРАТОРНЫЙ ЖУРНАЛ И ЕГО ВЕДЕНИЕ

В аналитической лаборатории, более чем где бы то ни было еще, имеют значение чистота и аккуратность. Это относится и к ведению лабораторного журнала. *Лабораторный журнал* – это хроника всей вашей работы как химика-аналитика. В нем задокументировано все, что вы делаете. Это источник информации для отчетов, публикаций и официальных представлений.

Все результаты необходимо записывать в журнал ручкой непосредственно тогда, когда они получены. Работая в аналитической лаборатории, вы быстро поймете, что выполнение этого требования – в ваших же интересах. Во-первых, вы сэкономите время на переписывании данных. Кроме того, приучив себя записывать результаты сразу и в обязательном порядке, вы станете более организованными и в самой работе. Во-вторых, если вы будете вести записи непосредственно в процессе эксперимента, то сможете обнаружить ошибки в результатах измерений или расчетах. Наконец, записывая результаты сразу в журнале (а не на черновиках), вы обезопасите себя от возможной потери или искажения данных. Хорошее ведение лабораторного журнала – залог получения достоверных результатов.

Рекомендуется не заполнять все страницы журнала подряд, а оставлять свободные места: например, все левые страницы отводить под черновые вычисления, а правые страницы – для обобщающих данных. Важно также, чтобы все данные были записаны с правильным числом значащих цифр. Верное число значащих цифр в результатах измерений и вычислений имеет решающее значение для правильной интерпретации результатов анализа.

Для профессиональных химиков-аналитиков требование записывать наблюдения и результаты измерений непосредственно в журнал имеет особенно большое значение. Полнота документации необходима в криминалистических, производственных лабораториях. Лабораторный журнал является официальным документом при подаче заявки на патент, разработке нормативных актов (при проверке методик,

инспекциях и иных юридических действиях). В производственных исследовательских лабораториях страницы журнала должны быть подписаны (заверены) с указанием даты другим лицом, знакомым с сутью работы.

2.1. Рекомендации по ведению лабораторного журнала

Особенности ведения лабораторного журнала определяются личными предпочтениями. Но существует ряд общих правил, выполнение которых необходимо для хорошего ведения журнала:

- используйте тетрадь в твердом переплете;
- последовательно нумеруйте все страницы;
- никогда не вырывайте листы;
- на каждой странице указывайте дату и подписывайте ее; при описании экспериментов указывайте название работы и ее цели, ссылки на источники;
- записывайте все данные в тот день, когда вы их получили.

2.2. Образцы записи в лабораторном журнале

Пример 1

Дата:

Работа № . Приготовление раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л.

Суть работы

Измерить ареометром плотность исходного концентрированного раствора HCl. По таблице найти значение массовой доли данного раствора. Рассчитать объем концентрированного раствора HCl, необходимого для приготовления заданного объема 0,1 моль/л раствора HCl. Отмерить цилиндром рассчитанный объем, приготовить методом разбавления раствор нужной концентрации.

Предварительные расчеты

Исходные данные:

$\rho(\text{HCl}) = 1,160 \text{ г/см}^3$, объем 0,1 моль/л раствора HCl – 200 мл.

По таблице «Плотность и концентрации растворов хлороводородной кислоты» находим значение массовой доли HCl в растворе с плотностью $1,160 \text{ г/см}^3$. Массовая доля равна 32,14 %.

Расчеты

В полученном растворе должно содержаться

$$m_{\text{в-ва}}(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 0,200 \cdot 36,5 = 0,7 \text{ г}.$$

Зная массу хлороводорода, можно рассчитать объем исходного концентрированного раствора HCl:

$$V(\text{HCl}) = \frac{m_{\text{р-ра}}(\text{HCl})}{\rho}, \quad m_{\text{р-ра}}(\text{HCl}) = \frac{m_{\text{в-ва}}(\text{HCl}) \cdot 100\%}{\omega},$$

тогда

$$V(\text{HCl}) = \frac{m_{\text{р-ра}}(\text{HCl})}{\rho} = \frac{m_{\text{в-ва}}(\text{HCl}) \cdot 100\%}{\rho \cdot \omega} = \frac{0,7 \cdot 100\%}{1,160 \cdot 32,14} = 2 \text{ мл}.$$

Протокол анализа

Плотность исходного концентрированного раствора $\rho = 1,160 \text{ г/см}^3$.

Объем исходного концентрированного раствора $V_{\text{HCl}} = 2 \text{ мл}$ (отмерить цилиндром или мерной пробиркой!).

Объем воды для разбавления $V_{\text{воды}} = 200 \text{ мл}$ (отмерить цилиндром!).

Пример 2

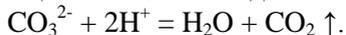
Дата:

Работа № . Определение содержания карбоната натрия в образце технической соды методом пипетирования.

Суть работы

Рассчитывают навеску технического препарата. Навеску соды растворяют в воде и титруют стандартным раствором хлороводородной кислоты с индикатором бромкрезоловым зеленым. Рассчитывают содержание карбоната натрия в техническом препарате.

Реакция, лежащая в основе методики анализа:



Предварительные расчеты

Необходимо, чтобы на титрование аликвоты (20,0 мл) раствора соды уходило 15 – 25 мл 0,100 моль/л раствора хлороводородной кислоты. Рассчитаем навеску технического препарата соды, которую нужно растворить в мерной колбе на 100,0 мл:

$$m_1(Na_2CO_3) = C_{\text{экв}}(HCl) \cdot V_1(HCl) \cdot M_{\text{экв}}(Na_2CO_3) \cdot P = \\ = 0,100 \cdot 0,015 \cdot 53 \cdot 5,00 = 0,40 \text{ г},$$

$$m_2(Na_2CO_3) = C_{\text{экв}}(HCl) \cdot V_2(HCl) \cdot M_{\text{экв}}(Na_2CO_3) \cdot P = \\ = 0,100 \cdot 0,025 \cdot 53 \cdot 5,00 = 0,66 \text{ г}.$$

Таким образом, навеску технической соды нужно взять в интервале 0,40 – 0,66 г.

Анализ образца технической соды. Расчеты

Взятие навески технической соды

Масса кальки (часового стекла), г:

Масса кальки с навеской, г:

Масса навески, г:

Титрование технической соды

Показания бюретки, мл	№ 1	№ 2	№ 3
начальное			
конечное			
объем HCl, мл			

Среднее значение объема HCl, мл:

Стандартное отклонение:

Размах:

Зная объем хлороводородной кислоты, можно рассчитать процентное содержание карбоната натрия в техническом препарате соды:

$$\omega(Na_2CO_3) = \frac{C_{\text{экв}}(HCl) \cdot V(HCl) \cdot M_{\text{экв}}(Na_2CO_3) \cdot P}{1000 \cdot m_n(\text{соды})} \cdot 100 \% .$$

Пример 3

Дата:

Работа № . Определение содержания железа в растворе гравиметрическим методом.

Реакция, лежащая в основе методики анализа:



Предварительные расчеты. Навеска исследуемого вещества – 0,1000 г. Исходя из предположительного 100 %-ного содержания в ней железа, рассчитаем необходимое количество осадителя.

По реакции: для осаждения 58 г Fe^{3+} необходимо 105 г NH_4OH ; для осаждения 0,1000 г $\text{Fe}^{3+} - x$ г NH_4OH :

$$x = \frac{0,1000 \cdot 105}{58} = 0,18 \text{ г}.$$

Так как в 100 г 10 %-ного NH_4OH содержится 10 г NH_4OH , то в y г 10 %-ного NH_4OH содержится 0,18 г NH_4OH ,

$$y = \frac{0,18 \cdot 100}{10} = 1,8 \text{ г } 10 \text{ \% -ного } \text{NH}_4\text{OH} \text{ (или } 1,9 \text{ мл } 10 \text{ \% -ного } \text{NH}_4\text{OH, т.к. } \rho = 0,957 \text{ г/мл)}.$$

Аммиак в условиях осаждения и прокаливания летуч, поэтому можно взять 100 %-ный его избыток.

Исходные данные:

$$m_{\text{H}} = \text{ (или } V_{\text{p}} = \text{)}$$

Анализ образца. Расчеты

Доведение тигля до постоянной массы

$$1 \text{ измерение: } m_{\text{T}} =$$

$$2 \text{ измерение: } m_{\text{T}} =$$

$$3 \text{ измерение: } m_{\text{T}} =$$

Постоянная масса тигля

$m_{\text{T}} =$

Прокаливание образца (доведение тигля с осадком до постоянной массы)

$$1 \text{ измерение: } m_{\text{T+OC}} =$$

$$2 \text{ измерение: } m_{\text{T+OC}} =$$

$$3 \text{ измерение: } m_{\text{T+OC}} =$$

Постоянная масса тигля с осадком

$m_{\text{T+OC}} =$

Аналитический сигнал

$$m_{\text{OC}} = m_{\text{T+OC}} - m_{\text{T}} =$$

Расчет результата определения

$$\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{OC}} \cdot F_1}{m_{\text{H}}} \cdot 100\% \quad \omega_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{OC}} \cdot F_2}{m_{\text{H}}} \cdot 100\%$$

где F – гравиметрический фактор,

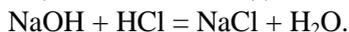
$$F_1 = \frac{M(Fe_2O_3)}{M(Fe_2O_3)} = 1 \quad F_2 = \frac{2M(Fe)}{M(Fe_2O_3)} = 0,6994.$$

Пример 4

Дата:

Работа № . Определение содержания гидроксида натрия в растворе методом кислотно-основного титрования.

Реакция, лежащая в основе методики анализа:



Исходные данные

$$V_{\kappa}(NaOH) = V_a(NaOH) = P = \frac{V_{\kappa}(NaOH)}{V_a(NaOH)} =$$

$$K_{HCl} = C_{HCl} = M_{\circ}(HCl) =$$

Анализ образца. Расчеты

Аналитический сигнал

$$V_{HCl}^1 = V_{HCl}^2 = V_{HCl}^3 =$$

Титрование проводят несколько раз, усредняют три приемлемых результата, отличающихся не более, чем на 0,1 мл:

$$\bar{V}_{HCl} = .$$

Расчет результатов определения

$$m_{NaOH} = \bar{V}_{HCl} \cdot C_{HCl} \cdot K_{HCl} \cdot M_{\circ}(NaOH) \cdot 10^{-3} \cdot P.$$

Расчет относительной ошибки определения

$$m_{NaOH}^{np} = m_{NaOH}^{meop} =$$

$$ош., \% = \frac{|m_{NaOH}^{np} - m_{NaOH}^{meop}|}{m_{NaOH}^{meop}} \cdot 100\% .$$

ГЛАВА 3. ЛАБОРАТОРНАЯ ПОСУДА, ОБОРУДОВАНИЕ

3.1. Материалы для лабораторной посуды

Для химических анализов применяется специальная химическая посуда. К ней предъявляются особые требования:

1. Посуда должна быть термически устойчивой, т.е. должна выдерживать резкие колебания температуры (не лопаться при быстром нагревании или охлаждении).

2. Посуда должна быть химически устойчивой. Кислые и щелочные растворы, а также дистиллированная вода и другие вещества при длительном воздействии, особенно при повышенной температуре, медленно растворяют материал, из которого изготовлена посуда. При этом из посуды извлекаются некоторые вещества (щелочные металлы, диоксид кремния и др.), которые переходя в анализируемый раствор, загрязняют его и приводят к ошибкам в анализе.

Требования к химической посуде могут быть различны, в зависимости от цели, для которой она предназначена. Поэтому в лабораториях, главным образом, пользуются посудой из стекла, фарфора, кварца, платины и некоторых других устойчивых материалов.

Сорта химического стекла. Для изготовления стеклянной химической посуды применяют специальные сорта стекла.

По химической и термической устойчивости химико-лабораторное стекло подразделяется на четыре класса (табл. 1).

Составы химико-лабораторных стекол. В состав выпускаемых промышленностью химико-лабораторных стекол входят по 8 – 10 различных оксидов, каждый из которых оказывает определенное влияние на свойства стекла.

Важнейшие составы отечественных стекол для химико-лабораторных изделий и химической аппаратуры приведены в табл. 2.

Обычное стекло содержит главным образом оксиды кремния, кальция и натрия. Химическая устойчивость такого стекла невелика; при обработке водой, кислотами и особенно щелочами, оно частично растворяется, что может привести к неправильному результату анализа. Поэтому стеклянную посуду

для химического анализа изготавливают из стекла повышенной устойчивости. С этой целью в его состав вводят различные другие оксиды, или изменяют соотношение составных частей стекла.

Таблица 1

Показатели химической и термической устойчивости химико-лабораторных стекол

Наименование стекла	Класс	Максимальные потери массы образца при кипячении (мг/100 см ²)					Термостойкость, °С, не менее
		В дистиллированной воде	В 0,5 моль/л растворе H ₂ SO ₄	В 2 моль/л растворе NaOH	В растворе H ₂ SO ₄ (ρ = 1,83 г/см ³)	В растворе HCl (ρ = 1,188 г/см ³)	
Химически устойчивое	I	2,0	0,5	60,0	-	-	80
	II	2,0	1,0	70,0	-	-	60
Термически устойчивое	III	1,7	0,5	90,0	-	-	160
Термически устойчивое кварцевое	IV		-	-	0,3	0,5	780

Стекло № 23 (состав разработан академиком В.В. Тищенко в 1901 г.) отличается весьма хорошей устойчивостью по отношению к кислотам и воде, но менее устойчиво к щелочам. Очень хорошо обрабатывается на стеклодувной горелке. При нагревании до размягчения и выводе из пламени оно долго сохраняется в рабочем состоянии и легко позволяет произвести формовку различных изделий.

Стекло № 846 (разработано кафедрой стекла МХТИ им. Д.И. Менделеева в 1930 г.). Химически устойчивое. При обработке на стеклодувной горелке нередко мутнеет и дает матовость, что часто удается устранить введением в пламя

горелки раствора поваренной соли. В настоящее время этот тип стекла промышленностью не вырабатывается.

Таблица 2

Составы важнейших стекол (в вес. %) для химико-лабораторных изделий

Марка стекла	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	F ⁻
№ 23	68,6	2,5	3,46	0,32	8,36	0,8	-	9,66	6,10	-
№ 846	74,0	3,0	3,0	0,2	6,0	4,0	-	10,0	-	-
№ 29	68,6	-	3,7	0,2	7,5	3,5	3,5	10,0	3,0	0,5
Ампульное	67,8	8,0	11,6	-	5,2	-	-	5,2	-	-
Нейтральное НС-1	72,5	6,0	4,0	-	7,0	-	-	8,5	2,0	-
Пирекс	79,6	12,1	1,93	0,17	0,46	0,17	-	3,68	1,74	-
Кварцевое	99,95	-	0,01	-	0,03	0,01	-	-	-	-

Стекло № 29 (разработано кафедрой стекла ЛТИ им. Ленсовета в 1952 г.). Разработка этого состава велась с целью выявления материала, способного заменить дорогостоящую и дефицитную борную кислоту или буру, которые вводятся в шихту для получения в стекломассе борного ангидрида В₂О₃. В результате исследований установлено, что таким материалом является оксид бария, который вводится в стекломассу в виде тяжелого шпата (BaSO₄) или минерала витерит (BaCO₃). Стекло этого состава устойчиво к воздействию кислоты, щелочи и воды. На стеклодувной горелке обрабатывается хорошо.

Ампульное стекло предназначается для изготовления ампул, в которых хранят водные растворы лекарств. Специфические условия службы медицинских стекол вызывают необходимость ограничить до минимума содержание щелочных окислов в стекломассе. В ампульном стекле не должно быть оксидов, образующих ядовитые соли (PbO, As₂O₃, Sb₂O₃). На стеклодувной горелке это стекло обрабатывается хорошо. При 900°С появляются одиночные мелкие кристаллики, но при 1000°С и выше кристаллизация не происходит.

Стекло нейтральное НС-1 обладает высокой устойчивостью к стерилизации паром в автоклаве при давлении 2 атм. Из этой марки стекла вырабатываются главным образом стеклянные трубки (дроты), которые идут на изготовление

ответственных медицинских стеклянных изделий (ампулы, флаконы, цилиндры для шприцев и т.п.). Обработывается на стеклодувной горелке хорошо. При температуре 900 – 1100°C появляются одиночные мелкие кристаллики.

Пирекс – тугоплавкое стекло, отличается высокой механической прочностью. Высокое содержание кремнезема и малое количество щелочей обеспечивают этому типу стекла низкий коэффициент термического расширения и соответственно высокую термическую устойчивость. Стекло это часто называют термостойким и действительно при испытании образцов оно выдерживает перепад температур около 300°C. Посуда из пирекса не так боится внезапного охлаждения, как посуда из других сортов стекла. Изделия из этого стекла с толстым дном и тонкими стенками менее термостойки. При обработке стекла «Пирекс» на стеклодувной горелке происходит кристаллизация. Температура размягчения пирекса – около 800° С. При температуре $\approx 650^\circ\text{C}$ на поверхности появляется кристаллическая пленка толщиной $\approx 0,5$ мм, затем при 1020 – 1130°C толщина пленки снижается, а при 1280°C стекло вновь становится прозрачным.

Кварцевое стекло является самым ценным в практике лабораторной работы, так как оно отличается высокой термической стойкостью, огнеупорностью, инертностью по отношению к ряду химических реагентов (кроме плавиковой и фосфорной кислот, а также концентрированных щелочей). В состав кварцевого стекла входит почти только кремнезем. Прозрачное кварцевое стекло пропускает все лучи – от ультрафиолетовых до инфракрасных. Диэлектрические свойства кварцевого стекла весьма высоки. Однако изготовление аппаратуры, изделий и отдельных деталей из кварцевого стекла связано с трудностями, из которых главной является высокие температуры плавления (более 2000°C) и размягчения (1650°C). Вследствие большой вязкости расплава удаление растворившихся в стекломассе газов также представляет значительные затруднения. При температуре выше 1200°C кварцевое стекло кристаллизуется, образуя кристаллический слой толщиной 0,1 мм, который при температуре размягчения

(1650°C) пропадает. Изделия из кварцевого стекла допускают длительную эксплуатацию при 1000 – 1100°C.

Стекло *фиолак* обладает наибольшей химической стойкостью; растворимость его очень незначительна. Посуду из такого стекла применяют при особо ответственных работах, когда стремятся избежать возможного загрязнения препаратов вследствие растворения стекла.

Стекла № 23 и пирекс применяются для изготовления химической посуды, аппаратуры и трубок, № 846 – для химической посуды, белое – для толстостенной аппаратуры, нейтральное – для ампул.

Обычно посуда и приборы, сделанные из специальных сортов стекла, имеют свой отличительный знак в виде надписи или цветной полосы.

Стоимость химической посуды, изготовленной из специальных сортов стекла, значительно выше, чем обычной, и поэтому ее нужно особенно беречь. При хранении в шкафах лучше собирать в одно место всю посуду из стекла определенного сорта и не смешивать ее с посудой других сортов.

Основным недостатком химической стеклянной тонкостенной посуды является ее хрупкость. Особенно часто химическая посуда бьется при случайных ударах. Если химическая стеклянная посуда используется для работ без нагревания, для предохранения от поломок при ударах ее рекомендуется снаружи покрывать поливинилхлоридом. После нанесения покрытия сосуда, например колбы, нужно сушить, поместив горлом вниз. Чтобы они при этом не опрокидывались, их можно закрыть пробкой, в центр которой вставляют стеклянную трубку, служащую стержнем для укрепления колбы в решетке сушильного шкафа. Стаканы также высушивают только перевернутыми.

Изделия из фарфора. Фарфоровую посуду изготавливают из массы, в состав которой входит каолин, полевой шпат и кварц. Готовые изделия покрывают слоем глазури. Изделия из фарфора по сравнению со стеклянными отличаются большей термической, химической и механической устойчивостью.

Термическая устойчивость характеризуется способностью фарфоровых изделий выдерживать значительные колебания температуры. Так, фарфоровые тигли и чашки должны выдерживать длительное нагревание при 800°C и не давать трещин при медленном охлаждении до комнатной температуры.

Химическая устойчивость характеризуется величиной потери в весе на 100 см^2 поверхности при трехчасовом кипячении с 2 моль-экв/л раствором соды или с 10 %-ным раствором хлороводородной кислоты. Эта потеря для доброкачественных изделий должна составлять не более 20 мг при кипячении с раствором соды и не более 3 мг при кипячении с раствором кислоты.

Механическая устойчивость фарфоровой посуды или ее сопротивляемость различным механическим воздействиям также значительно больше, чем стеклянной посуды. Фарфоровая посуда прочнее, чем стеклянная, не такая хрупкая и реже выходит из строя. Из фарфора готовят чашки для выпаривания растворов, тигли для прокаливания осадков, ступки, шпатели.

Изделия из пластмасс. При анализе высокочистых материалов обнаружено, что даже вода извлекает из стекла заметные количества кремния, бора, железа, меди и цинка. Для подобных анализов в настоящее время применяется только посуда из пластмасс. Наиболее удобны изделия из фторопласта; они термически устойчивы и в них можно выпаривать растворы на плитке и т.д. В посуде из пластмасс удобно также разлагать силикаты плавиковой кислотой при нагревании на водяной бане и выполнять ряд других работ.

3.2. Лабораторная посуда

1. Ампулы для взвешиваний

Обычно используются стеклянные, иногда пластиковые ампулы с пробками. Основное назначение ампул – взвешивание жидких летучих проб. Первоначально взвешивают пустую ампулу с пробкой, затем набирают туда пробу, закрывают пробкой и снова взвешивают. По разнице взвешиваний находят массу пробы. Для удобства обращения ампулы при взвешивании на чашке весов помещают в стаканы. После взвешивания

ампулу помещают в колбу с растворителем и там ее разбивают (только так можно избежать потерь при перенесении навески в колбу).

2. Часовые стекла

Стекло часовое – специальная вспомогательная лабораторная посуда выпукло-вогнутой формы, которая является неотъемлемой частью процесса выпаривания, растирания, микроанализа и взвешивания жидких или сыпучих химических реактивов (рис. 4). Изготавливают такую посуду из кварцевого, боросиликатного и силикатного стекла. В зависимости от сферы применения и назначения стекло лабораторное часовое выпускается в диаметре от 3,5 до 22 см. Такая разновидность стекла, как и большинство лабораторных стекол, химически устойчива к воздействию щелочей, кислот, а также других агрессивных сред. Термостойкость данного стекла позволяет выдерживать большие температурные перепады.



Рис. 4. Часовое стекло

Спектр применения часового стекла достаточно обширен: как вспомогательная посуда для проведения всевозможных исследований; в качестве прозрачной крышки для лабораторной посуды – колб, чашки Петри, мензурок; как микроскопное стекло.

3. Стеклянные бюксы

Это стаканчики с пришлифованной крышкой (рис. 5). Они используются как емкости при исследованиях, связанных с высушиванием и взвешиванием сыпучих материалов.

Конструкция бюкса позволяет произвести точное взвешивание, избежав изменения массы гигроскопичного вещества из-за абсорбции воды. При высокоточных

исследованиях обычно используются стеклянные бюксы. Изготавливают также бюксы из алюминия, пластика и керамики.



Рис. 5. Стеклянные бюксы

4. Фарфоровые тигли

Фарфоровые тигли – разновидность керамической лабораторной посуды, пользуется широким спросом в аналитических лабораториях (рис. 6). Фарфоровые тигли успешно применяются для прокаливания различных материалов, выпаривания растворов, определения зольности органических веществ и др. Фарфоровые тигли покрываются глазурью, за исключением внешней поверхности дна тигля и верхней кромки. Такая особенность никак не влияет на эксплуатационные свойства фарфорового тигля и вызвана необходимостью исключить припекание дна тигля к поддону печи во время его обжига.

Преимущества фарфоровых тиглей заключаются в их низкой цене, огнеупорных свойствах, прочности и устойчивости к большинству химически агрессивных сред. Фарфоровые тигли эксплуатируют при температуре до 1200°C. К недостаткам фарфоровых тиглей можно отнести большой вес, непрозрачность, возможные реакции с некоторыми химически активными веществами при высоких температурах. Например, в фарфоровом тигле нельзя проводить сплавление с щелочным веществом, необходимо исключить контакт фарфора с фтористоводородной кислотой, так как фарфор при этом разрушается. Следует помнить, что новые, еще не разу не

использованные тигли полезно предварительно промыть и прокалить.



Рис. 6. Фарфоровые тигли

Кроме фарфоровых тиглей используются также тигли из других материалов: платины, серебра, золота, никеля, железа, корунда, графита, циркона, кварца, термостойких стекол (пирекс, симакс) и др.

5. Крышки фарфоровые для тиглей

Крышки фарфоровые к тиглям применяются в лабораториях, они предназначены для накрывания высоких и низких тиглей при проведении химических анализов, если это предусмотрено методикой. Все крышки за исключением нижней кромки покрыты глазурью. Крышки к тиглям можно нагревать до температуры 1200°C.

6. Фарфоровые чашки

Чашки предназначены для выпаривания жидкостей досуха с последующим высушиванием осадка (рис. 7). Они бывают самых разнообразных емкостей, с диаметром от 3 – 4 до 50 см и больше.



Рис. 7. Фарфоровая чашка

Внутри чашки обязательно покрыты глазурью, снаружи глазурь немного не доходит до края. Фарфоровые чашки можно нагревать на голем пламени, однако при выпаривании следует применять асбестированные сетки или водяные бани, так как нагревание в этом случае происходит равномернее.

7. Химические стаканы

Это вид лабораторной посуды, тонкостенная цилиндрическая емкость с плоским дном (рис. 8). Лабораторный стакан является весьма важной частью химической лаборатории. Как правило, по форме лабораторные стаканы представляют собой строгий цилиндр. Стандартная форма, как правило, имеет высоту в 1,4 раза больше диаметра. Обязательным атрибутом химического стакана является носик для удобного сливания жидкости. Дно у хорошего стакана должно быть плоским для удобства использования магнитной мешалки.

Объем лабораторных стаканов варьирует от 5 мл до 2 л. На стакан может быть нанесена шкала объема, однако она приближительна и служит только для ориентировки.

Изготавливаются стаканы обычно из термостойкого стекла, но могут быть пластиковыми и металлическими. Лабораторные стаканы используются обычно для приготовления растворов сложного состава, когда необходимо при перемешивании растворять несколько твердых веществ, для осаждения, фильтрования, выпаривания.

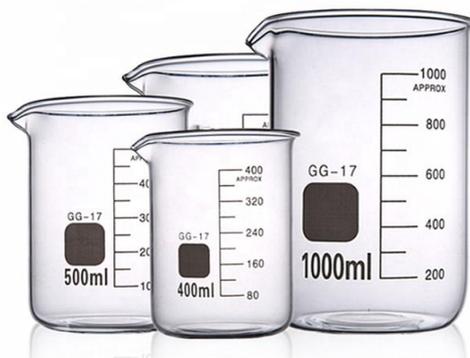


Рис. 8. Химические стаканы, изготовленные из стекла

8. Стеклопалочки

Стеклопалочки различной длины обычно имеют диаметр 4 – 6 мм. С их помощью перемешивают растворы при осаждении веществ, переливают жидкости на фильтр. Концы палочек оплавливают и на один из них надевают резиновый наконечник длиной около 10 мм для очистки стенок стакана от следов осадка (рис. 9).



Рис. 9. Стеклопалочки

9. Стекловоронки

Стеклопалочки лабораторные воронки с углом около 60° и различным верхним диаметром служат для пересыпания сыпучих веществ в емкости с узким горлышком, переливания жидкостей и фильтрования осадков (рис. 10). Воронки изготавливаются из химически стойкого стекла. Простая воронка представляет собой прибор вверху с широким горлом, а внизу – с тонкой трубкой. Также используют пластиковые воронки с зауженным носиком для удобства заполнения бюреток.

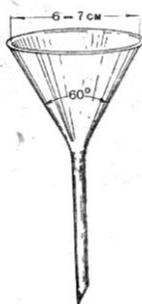


Рис. 10. Химическая воронка

10. Воронки для горячего фильтрования

В тех случаях, когда жидкости или растворы имеют большую вязкость, фильтрование их проводят при нагревании. Концентрация ряда веществ в горячих растворах значительно превышает концентрацию этих же веществ в охлажденных растворах; растворы таких веществ фильтруют также при нагревании. Фильтрование при нагревании можно проводить как при нормальном давлении, так и под вакуумом и под повышенным давлением.

В простейшем случае для фильтрования с нагреванием при обычном атмосферном давлении применяют воронки для горячего фильтрования (рис. 11). Они представляют собой двухстенную медную воронку, снабженную боковым отростком. Воронка укреплена на ножках или на высокой треноге. Между стенками воронки наливают воду через отверстие, имеющееся в верхней части воронки.

При работе в воронку для горячего фильтрования вставляют стеклянную воронку со складчатым бумажным фильтром и затем горелкой нагревают боковой отросток до тех пор, пока вода не закипит или пока не нагреется до нужной температуры. Тогда уменьшают пламя горелки так, чтобы только поддерживать нужную температуру, и приступают к фильтрованию, которое проводят, как обычно.

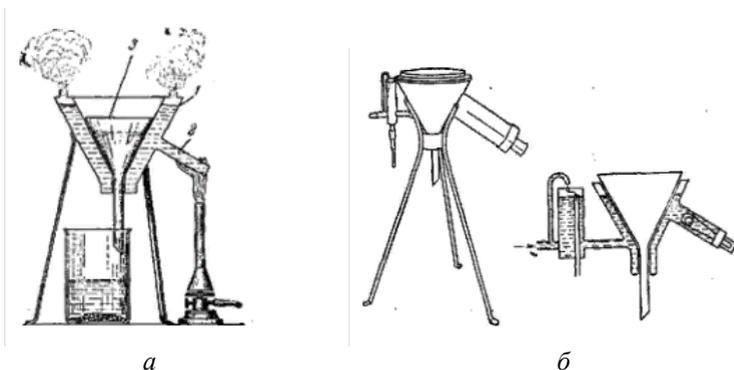


Рис. 11. Воронки для горячего фильтрования: *а* – с горелкой; *б* – с вмонтированным электронагревателем (1 – медная воронка, 2 – боковой отросток для нагревания, 3 – стеклянная воронка)

11. Фильтрующие тигли

Кроме бумажных фильтров применяют фильтрующие тигли (рис. 12). Они очень удобны для отделения кристаллических осадков, если последние подвергают высушиванию, а не прокаливанию.

Фильтрующие тигли бывают стеклянными и фарфоровыми. Стеклянные фильтрующие тигли – это стеклянные стаканчики, в которые впаяны стеклянные фильтрующие пластинки из измельченного и потом сплавленного стеклянного порошка. Фильтры различаются по номерам в зависимости от размеров пор фильтрующей пластинки.

Фарфоровые тигли имеют неглазурованное пористое дно, причем тигли различаются по номерам в зависимости от размеров пор дна и могут быть применены для отфильтровывания осадков различной дисперсности. Фарфоровые тигли выдерживают прокалывание выше 500°C , стеклянные тигли можно лишь высушивать при температуре не выше 150°C .

Фильтрующие тигли позволяют вести быстрое и надежное фильтрование. Фильтрование через стеклянные фильтрующие тигли проводят, отсасывая жидкость при помощи водоструйного насоса. Фильтрующий тигель вставляют в колбу Бунзена с помощью резинового кольца. Тубус колбы соединяют с резиновым шлангом водоструйного насоса, включают водопроводную воду, создавая тем самым вакуум в установке. При фильтровании необходимо постепенно увеличивать вакуум во избежание проскока осадка через фильтр. По окончании фильтрования снимают шланг с патрубка колбы, закрывают водопроводный кран и вынимают фильтрующий тигель.

Осадки с пластинок фильтрующих тиглей удаляют механическим путем или соответствующими растворителями.

Не рекомендуется использовать стеклянные фильтры при работе с концентрированными щелочными растворами, поскольку в такой среде они разрушаются.

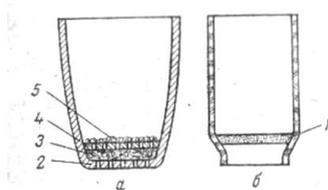


Рис. 12. Фильтрующие тигли: а – фарфоровый (Гуча); б – стеклянный.
 1 – впаянная пористая пластинка из спекшегося измельченного стекла;
 2 – сетчатое дно тигля; 3 – слой крупноволокнистого асбеста;
 4 – фарфоровая пластинка с отверстиями; 5 – слой мелковолокнистого асбеста

12. Промывалки

Промывалка – это приспособление, использующееся для очистки химической посуды или оборудования от осадка на стенках или в труднодоступных местах (рис. 13). С помощью промывалок можно быстро ополоснуть колбу или пробирку перед работой, удалить налет со стенок лабораторного сосуда, растворить осадок со дна узкогорлой колбы, в которой затруднительно использовать ершик. Также промывалки подходят для того, чтобы тщательно промыть узкие трубки. В гравиметрическом анализе промывалка необходима для количественного перенесения осадка на фильтр, промывания осадков, смывания их с фильтра, для количественного перенесения растворов из сосуда в сосуд. Колба промывалки имеет емкость 200 – 1000 мл, они бывают стеклянными и пластиковыми. Стеклянные промывалки можно нагревать до кипения воды на асбестированной сетке.

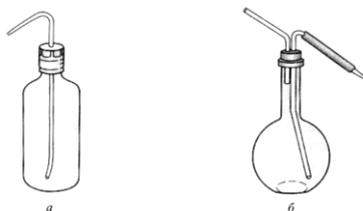


Рис. 13. Промывалки: а) полиэтиленовая (на сжатие);
 б) стеклянная (на выдувание)

13. Конические колбы

Колба Эрленмейера (коническая колба) – широко используемый тип лабораторных колб, который характеризуется плоским дном, коническим корпусом и цилиндрическим горлышком (рис. 14). Колба названа по имени немецкого химика Эмиля Эрленмейера, который создал ее в 1861 г.

Колба Эрленмейера обычно имеет боковые риски (градуировку), чтобы видеть приблизительный объем содержимого, а также имеет пятно из заgroundованного стекла или из специальной грубой белой эмали, на котором можно сделать метку карандашом.

Коническая форма позволяет легко перемешивать содержимое в процессе эксперимента либо рукой, либо специальным лабораторным шейкером или магнитной мешалкой. Узкое горло сохраняет содержимое от разливания, а также оно лучше сохраняет от испарения. Плоское дно конической колбы не позволяет ей опрокидываться.



Рис. 14. Колба Эрленмейера

В современной лабораторной практике используется повсеместно, согласно нормативной документации относится к категории конических плоскодонных колб, может изготавливаться в зависимости от предназначения либо из

огнеупорного, либо обычного лабораторного стекла. Горло колбы может быть изготовлено под шлиф для установок синтеза, либо иметь гладкую поверхность для лабораторных работ широкого спектра назначения. В гравиметрическом анализе используется для приготовления растворов осадителей, а также для фильтрования в качестве приемника фильтрата.

14. Эксикатор

Это стеклянный герметичный сосуд особой формы с пришлифованной крышкой, в котором поддерживается атмосфера с низкой влажностью (рис. 15).



Рис. 15. Эксикатор

Притертые части его должны быть хорошо смазаны вазелином. Внутри эксикатора находится фарфоровый вкладыш с отверстиями для тиглей. Нижнюю часть эксикатора заполняют влагопоглощающими веществами. Осушители необходимо периодически менять, так как со временем они приходят в негодность. Признаком этого служит видимое слеживание или расплывание осушителя. В вакуумных эксикаторах в крышку вставлена трубка с краном для откачивания воздуха, в них содержимое хранится в вакууме.

Эксикаторы предназначены для охлаждения бюксов, тиглей, хранения гигроскопичных веществ в сухой атмосфере, медленного высушивания некоторых материалов. Открывая его,

не следует сразу же поднимать крышку. Придерживая эксикатор левой рукой, сначала сдвигают крышку в сторону горизонтальным движением правой руки. После этого она легко снимается. При переноске эксикатора крышку его прижимают большими пальцами, фиксируя их на стыке крышки и эксикатора (рис. 16).



Рис. 16. Переноска эксикатора

Крышку эксикатора следует открывать лишь на непродолжительное время и только при необходимости. При каждом открывании крышки внутрь эксикатора попадает атмосферный воздух, удаление влаги из которого происходит достаточно медленно.

Перед помещением раскаленных тиглей в эксикатор их следует в течение 10 – 15 с охладить на воздухе. В противном случае воздух внутри эксикатора сильно нагреется еще до того, как крышка будет закрыта, и при последующем его охлаждении внутри эксикатора образуется разрежение. Это, в свою очередь, приведет к тому, что при снятии крышки эксикатора атмосферный воздух резко проникает внутрь, в результате чего частицы пробы могут рассыпаться, потеряться.

15. Мерные колбы

Мерные колбы применяются и для приготовления растворов строго определенной концентрации и для точного отмеривания объемов растворов. Мерная колба представляет собой плоскодонный стеклянный сосуд шарообразной или грушевидной формы с длинным узким горлом, на котором в

определенном месте нанесена кольцевая метка (рис. 17). Объем жидкости, вмещаемой колбой, выражают в миллилитрах. На колбе указывают ее емкость и температуру, при которой эта емкость измерена. При любой другой температуре объем жидкости, налитый до метки, будет больше или меньше обозначенного.



Рис. 17. Мерные колбы

Обычно мерные колбы калибруют на «вливание» (на «заполнение»). Если из такой колбы, наполненной до метки, вылить жидкость, то объем последней будет несколько меньше фактической емкости колбы, так как часть жидкости задерживается на стенках колбы. Наоборот, при наполнении колбы до метки, объем находящейся в ней жидкости точно соответствует номинальной емкости колбы.

Иногда колбы калибруют на «вливание» и на «выливание» одновременно. В таком случае на горлышке колбы наносят две метки, из которых верхняя соответствует номинальной емкости при выливании; при наполнении колбы до верхней метки объем содержащегося в ней раствора будет несколько больше номинальной емкости, однако, объем вылитого раствора будет точно соответствовать номиналу.

Правила работы с мерными колбами

1. Колбу следует брать только за горлышко и обязательно выше метки, чтобы не изменить температуру раствора, а также самой колбы за счет тепла руки (рис. 18).

2. При приготовлении раствора соответствующую навеску вещества вносят при помощи воронки в мерную колбу, которую предварительно заполняют приблизительно на $\frac{1}{2}$ или $\frac{2}{3}$ растворителем. Реактивы не следует помещать в сухие колбы, поскольку поверхность стекла обладает сильным адсорбирующим действием. Содержимое колбы тщательно перемешивают до полного растворения вещества и доводят уровень раствора растворителем до метки. Если при растворении вещества выделяется тепло, необходимо выждать, пока раствор охладится и только тогда довести объем до метки.

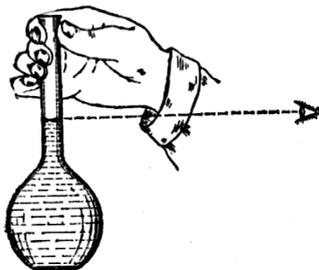


Рис. 18. Наблюдение за правильностью установки мениска

3. При доведении раствора в колбе до метки глаз наблюдателя должен находиться на одном уровне с меткой. Раствор наливать нужно до метки так, чтобы вогнутый мениск поверхности жидкости совпадал своей нижней частью с меткой, нанесенной на горло колбы.

4. В мерных колбах не рекомендуется хранить приготовленные растворы.

5. Колбы не следует нагревать, иначе может произойти деформация стекла, что повлечет за собой изменение их вместимости.

16. Бюретки

Бюретки служат для измерения объемов рабочего раствора, израсходованного на титрование. Бюретка представляет собой длинный цилиндрический градуированный сосуд, один конец ее снабжен стеклянным краном или резиновой трубкой, соединенной с капилляром. Резиновую трубку зажимают снаружи металлическим зажимом (зажим Мора) или в нее вводят стеклянный шарик, который является затвором (рис. 19). При сдавливании резиновой трубки в месте расположения шарика резина оттягивается, образуется щель между шариком и внутренней стенкой резиновой трубки, через которую вытекает раствор. Если сдавливание резиновой трубки прекратить, то шарик снова будет плотно прилегать к стенкам трубки и раствор перестанет течь.

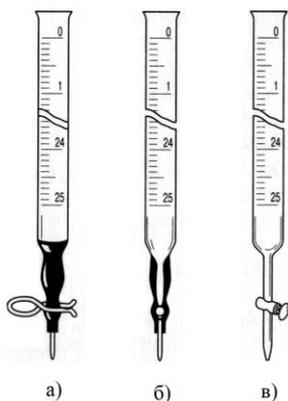


Рис. 19. Бюретки: а – с металлическим зажимом Мора; б – со стеклянным шариком внутри резиновой трубки; в – с краном

Существуют макро- и микробюретки. Наиболее употребляемые макробюретки емкостью 25 и 50 мл, отградуированные на миллилитры и доли миллилитра с точностью до 0,1 мл. Отсчет сотых долей миллилитра производят на глаз. Микробюретки имеют емкость 1, 2, 5 и 10 мл и градуированы на 0,01 – 0,02 мл. Удобны в обращении микробюретки с автоматическим заполнением (рис. 20).

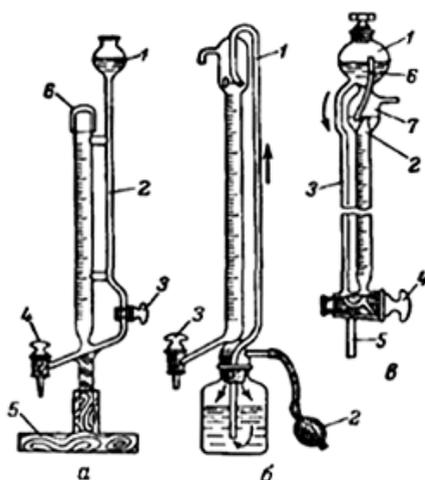


Рис. 20. Микробюретки: а – Банга; б – Пеллета; в – Гибшера

Микробюретка Банга – наиболее распространенный тип микробюреток. Ее закрепляют либо в лапке штатива, либо устанавливают на деревянном достаточно устойчивом основании 5. Бюретку заполняют раствором из резервуара 1 через трубку 2 и кран 3 при закрытом кране 4. Для защиты раствора от пыли и испарения верх бюретки закрывают небольшим стаканом 6.

Микробюретку Пеллета с автоматической установкой нуля заполняют при помощи резиновой груши 2 при закрытом спускном кране 3. Излишек раствора отсифонируется обратно в склянку через боковую отводную трубку 1, верхний срез которой точно установлен на нулевой отметке.

Микробюретка Гибшера заполняется при повороте трехходового крана 4, позволяющего раствору из сосуда 1 по боковой трубке 3 попасть в бюретку. Избыток раствора сливают через носик 5 при новом повороте крана 4. Нулевой уровень в бюретке устанавливается, как только поверхность раствора коснется верхнего среза отростка 2. В этот момент прекращают с помощью крана 4 спуск раствора. Остаток его из головки 7 засасывается в сосуд 1 через трубку 6 при заполнении бюретки.

Правила работы с бюретками

1. Бюретки устанавливают в железные штативы. Положение бюретки в штативе всегда должно быть строго вертикальным. На лапки зажима, служащего для укрепления бюретки, предварительно надевают кусочки резиновой трубки или подклеивают с внутренней их стороны пробковые прокладки.

2. Кран бюретки открывают и закрывают левой рукой, а правой рукой – перемешивают анализируемый раствор, находящийся в колбе.

3. Если кран бюретки изготовлен из тефлона, его смазывать необязательно. Стекланные краны бюреток смазывают тонким слоем вазелина или специальной смазкой. Вблизи отверстия кран смазывают тонким слоем смазки; необходимо следить, чтобы смазка не попадала в отверстие, чтобы не закупорить его. После смазывания кран вставляют и вращают несколько раз.

4. Если после мытья бюретка остается влажной, то первой порцией титранта ополаскивают бюретку, выливают этот раствор в раковину, чашку Петри или стакан. Только после этого бюретку заполняют раствором титранта чуть выше нулевого значения. Для наполнения бюретки рабочим раствором в нее вставляют воронку и наливают раствор; перед титрованием воронку необходимо вынуть из бюретки.

5. Необходимо обращать внимание на то, чтобы кончик бюретки ниже крана или стеклянной бусинки был целиком заполнен раствором и в нем не было пузырьков воздуха. Пузырьки воздуха легче всего удалить струей раствора из бюретки при открытом стеклянном кране и при наклонном, почти горизонтальном положении бюретки.

6. Перед каждым новым титрованием бюретку заполняют до верхнего нулевого деления.

7. В момент отсчета показаний бюретки глаза экспериментатора должны находиться на уровне мениска (рис. 21).

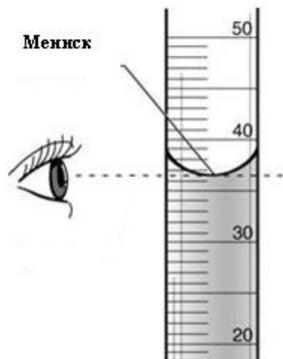


Рис. 21. Правильная позиция наблюдателя при измерении объема жидкости в бюретке

Мениском называют искривленную поверхность жидкости внутри узкой (капиллярной) трубки или между двумя близко расположенными твердыми стенками. Жидкость, смачивающая стенки, образует вогнутый мениск, несмачивающая – выпуклый мениск (рис. 22).

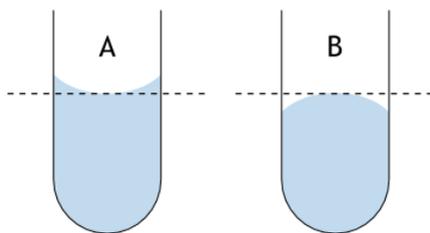


Рис. 22. Вогнутый и выпуклый мениски

Объем бесцветных растворов отсчитывают по нижней части мениска, объем окрашенных – по верхней части. Удобнее всего наблюдать мениск на белом фоне, при этом он становится более четким. В некоторых бюретках задняя стенка снабжена продольной узкой синей полоской, нанесенной на молочнo-белом стекле. При рассматривании мениска в этом случае полоса представляется в виде двух сходящихся конусов, между которыми находится нужное деление шкалы.

8. При титровании спускать жидкость из бюретки следует медленно, капля за каплей, а не струей. По завершении титрования следует подождать несколько секунд до полного стекания жидкости со стенок. Объем расходуемого на титрование раствора не должен превышать емкости бюретки. Желательно, чтобы объем капли, вытекающей из бюретки не превышал 0,02 – 0,03 *мл* для макробюреток и 0,010 – 0,015 *мл* для микробюреток. Чем меньше объем капли, тем точнее титрование. Иногда бывает полезно знать средний объем капли вытекающего из бюретки раствора.

Объем капли определяют следующим образом. Заполняют бюретку раствором как обычно, устанавливают уровень жидкости на нуль. Подставляют под бюретку колбу или стакан, очень медленно по каплям спускают жидкость из бюретки и считают капли. Отсчитав 100 капель, закрывают кран бюретки и замеряют объем израсходованного раствора. Замеренный объем жидкости делят на 100 и получают объем одной капли данного раствора. В некоторых случаях, зная объем капли, вносят соответствующие поправки при вычислении результатов титрования.

17. Пипетки

Пипетки служат для отмеривания и переноса точного объема раствора из одного сосуда в другой. В частности, пипетки часто используют для отбора аликвоты (определенной порции) раствора. Чтобы доля, которую составляет аликвота от общего объема раствора, была известна, необходимо, чтобы был известен и общий объем первоначального раствора.

Пипетки бывают двух видов: мерные и градуированные (цилиндрические и с расширением) емкостью 0,50 – 100,0 *мл*. Существуют еще микропипетки емкостью 0,10 – 0,20 *мл*. Цилиндрическая (градуированная) пипетка представляет собой узкий стеклянный цилиндр с делениями, соответствующими десятым или сотым долям миллилитра. Пипетка с расширением (мерная) представляет собой узкую стеклянную трубку с расширением в средней части. На верхней части пипетки нанесена круговая черта, до которой полагается заполнить пипетку раствором, чтобы получить объем, соответствующий ее

емкости. Пипетки с расширением более точны, чем цилиндрические (рис. 23 – 24).



Рис. 23. Пипетки

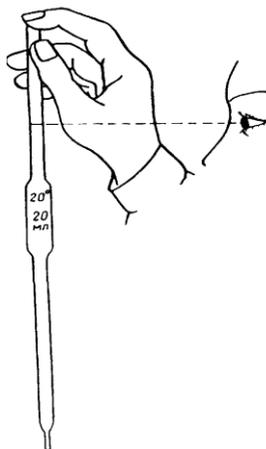


Рис. 24. Положение пипетки в руке при установке мениска

Пипетки отградуированы на «вытекание» определенного объема жидкости при заданной температуре. При калибровке пипеток учитывают, что некоторая часть жидкости остается внутри в виде тонкой пленки на стенках, причем толщина этой пленки в некоторой степени зависит от скорости опорожнения пипетки. Как правило, пипетки градуируют в расчете на свободное вытекание под действием силы тяжести. При работе с пипетками необходимо следить, чтобы скорость вытекания жидкости всегда была одной и той же.

Правила пользования пипетками

1. Чтобы заполнить пипетку, надо вобрать в нее жидкость из сосуда с раствором. Для набора жидкостей лучше всего пользоваться обычной отсасывающей грушей.

2. Набрав раствор в пипетку немного выше метки (на 2 – 3 см), верхний конец пипетки быстро и плотно зажимают указательным пальцем правой руки. Держа закрытую пальцем

пипетку так, чтобы метка приходилась на уровне глаз, слегка ослабляют нажим пальца на отверстие пипетки, чтобы жидкость стала каплями вытекать до тех пор, пока ее уровень не понизится до метки. Затем, усилив нажим указательным пальцем, прекращают вытекание жидкости. После этого пипетку переносят в сосуд, куда нужно внести соответствующий объем жидкости и, прикасаясь кончиком пипетки к внутренней стенке сосуда, отнимают указательный палец от верхнего отверстия и дают жидкости свободно вытечь.

3. В кончике пипетки всегда остается небольшое количество жидкости. Но пипетка отградуирована на вытекание, поэтому та капля раствора, которая остается в носике пипетки после ее прикасания ко дну колбу, не входит в объем. Остаток жидкости из пипетки не надо ни выдувать, ни выжимать!

4. Пипетки хранят в специальных штативах или в высоком цилиндре, на дно которого кладут немного ваты или фильтровальной бумаги. Верхнее отверстие пипеток для предохранения от попадания пыли накрывают стеклянными или бумажными колпачками.

Выбор мерной посуды: насколько точным должен быть объем?

При измерении объемов возникают ситуации, когда его значение должно быть известно точно, и ситуации, когда требуется лишь приближенное значение. Например, приготовить стандартный раствор $0,100$ моль/л HCl невозможно путем разбавления до определенного значения точно отмеренного объема концентрированной соляной кислоты, поскольку концентрация HCl в исходном растворе не известна с требуемой точностью. Полученный разбавленный раствор все равно необходимо будет стандартизировать. Поэтому в данном случае объем концентрированной хлороводородной кислоты можно отмерить приближенно. Для приготовления 1 л раствора HCl с концентрацией $0,1$ моль/л необходимо отмерить примерно $8,1$ мл концентрированной соляной кислоты ($12,4$ моль/л). Точное измерение объема этой порции, а также объема воды, используемой для разбавления, было бы в этом случае лишь пустой тратой времени. Для измерения объема кислоты вполне

достаточно использовать градуированный мерный цилиндр объемом 10 мл, а разбавлять кислоту можно в любом, даже неградуированном, сосуде объемом 1 л. С другой стороны, если требуется точно разбавить исходный стандартный раствор, его объем необходимо отмерить мерной пипеткой, а разбавление проводить в мерной колбе. Любые измерения объемов, значения которых используются для расчетов содержаний веществ, следует проводить с определенной для каждого конкретного случая точностью. Высокая точность требуется и при взятии навесок, и при разбавлении. Приготовление растворов реактивов, необходимых лишь для создания определенных условий (например, буферов для контроля pH), не требует высокой точности. Для этого можно использовать мерную посуду меньшей точности, например мерные цилиндры. С высокой точностью необходимо измерять только те значения объемов, которые будут использованы для расчета содержания веществ.

18. Цилиндры и мензурки

Мерные цилиндры – цилиндрические сосуды (рис. 25) различной вместимости с нанесенными на наружной стенке делениями, указывающими объем в миллилитрах. Чтобы отмерить необходимый объем жидкости, ее наливают в мерный цилиндр до тех пор, пока нижний мениск не достигнет уровня нужного деления. Мерные цилиндры обычно калибруют на наливание, объем слитой жидкости из таких цилиндров будет несколько меньше номинального за счет смачивания жидкостью поверхности стекла.

Цилиндры изготавливают из стекла и прозрачных полиэтилена или полипропилена. Стелянные цилиндры могут иметь пластмассовое основание. Объемы летучих кислот, органических растворителей или едких растворов газов обычно измеряют при помощи мерных цилиндров с притертой стеклянной пробкой, пробкой из фторопласта или полиэтилена. Такие цилиндры удобны и для оценки размеров объемов жидких гетерофазных систем. Погрешность при определении объемов жидкостей с помощью мерных цилиндров лежит в пределах 1 – 10 %.



Рис. 25. Мерный цилиндр и мензурка

Мензурки – сосуды конической формы, у которых, как и у мерных цилиндров, на наружной поверхности нанесены деления для измерения объемов жидкости в миллилитрах (рис. 25). Мензурки применяют для измерения объема осадков, образующихся при отстаивании суспензий. Осадок собирается в нижней части мензурки. Их используют также для определения объемов двух несмешивающихся жидких фаз, одна из которых, большей плотности, присутствует в малом количестве. Мензурки калибруют на отливание.

19. Посуда для приготовления первичных стандартов

Первичные стандарты – наборы химических реактивов, выпускаемые промышленностью в запаянных ампулах. Эти ампулы содержат точно известное количество вещества.



Рис. 26. Гвоздик, боек, воронка для фиксалялов

Для приготовления раствора ампулу разбивают при помощи специальных воронки, бойка и гвоздика (рис. 26), ее содержимое количественно переносят в мерную колбу и разбавляют водой до требуемого объема (до метки на колбе), что позволяет получить стандартный раствор точной концентрации (рис. 27). Полученный раствор используется в титриметрии как титрант или для определения концентрации другого титранта.

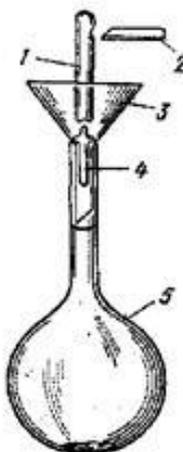


Рис. 27. Установка для приготовления раствора из первичного стандарта (фиксанала).

1 – фиксанал, 2 – боек, 3 – воронка, 4 – гвоздик, 5 – мерная колба

20. Капельница

Это емкость, строение которой позволяет добавлять реактив по каплям. Для капельного добавления используется узкий вытянутый носик, пробка с желобком, пипетка с грушей или же оплавленная палочка из стекла с выемкой на конце (рис. 28). Широко используется во всех типах лабораторий (химические, биологические, медицинские, микробиологические). Строго регламентируется качество используемых материалов. Стекло, пластик постоянно соприкасаются с различными реагентами, а значит, должны

быть химически стабильными, инертными, чтобы не влиять на ход реакции.



Рис. 28. Капельницы

21. Ареометр

Это прибор для измерения плотности жидкостей и твердых тел, принцип работы которого основан на Законе Архимеда.



Рис. 29. Ареометр постоянной массы

Обычно представляет собой стеклянную трубку, нижняя часть которой при калибровке заполняется дробью или ртутью для достижения необходимой массы. В верхней (узкой) части

находится шкала, которая проградуирована в значениях плотности раствора или концентрации растворенного вещества (рис. 29). Плотность раствора равняется отношению массы ареометра к объему, на который он погружается в жидкость. Соответственно, различают ареометры постоянного объема и ареометры постоянной массы.

Для измерения плотности жидкости ареометром постоянной массы сухой и чистый ареометр помещают в сосуд с этой жидкостью так, чтобы он свободно плавал в нем. Значения плотности считывают по шкале ареометра, по нижнему краю мениска.

Для измерения ареометром постоянного объема изменяют его массу, достигая его погружения до определенной метки. Плотность определяется по массе груза (например, гирек) и объему вытесненной жидкости.

22. Бутыль Вульфа с нижним тубусом

Склянки с тубусом служат для отбора и хранения газов или растворов. Они могут выполнять функции предохранительного сосуда перед водоструйным насосом. Их можно также использовать для хранения дистиллята. Чаще всего для хранения дистиллята используется бутыль Вульфа (рис. 30). Объем емкости определяется моделью лабораторной посуды (от 1 до 20 л).



Рис. 30. Бутыль Вульфа с нижним тубусом

23. Чашка Петри

Чашка Петри представляет собой прозрачный лабораторный сосуд в форме невысокого плоского цилиндра, закрываемого прозрачной крышкой подобной формы, но несколько большего диаметра. Применяется в микробиологии и химии. В химии чашка Петри зачастую используется в прикладных целях, например, для испарения жидкостей, хранения мелких фрагментов различных препаратов, сливания небольших объемов ненужных растворов и т.д. Чашка Петри обычно изготавливается из прозрачного стекла или пластмассы и может иметь самые различные размеры. Наиболее часто используемые варианты имеют диаметр порядка 50 – 100 мм и высоту около 15 мм.

24. Спиртовки

Спиртовки служат для нагрева материалов и изделий в открытом пламени с температурой не более 900°C. Используются в химических микробиологических, биотехнических лабораториях, медицинских учреждениях, а также везде, где требуется применение открытого пламени небольшой тепловой мощности.

Применяются для подогрева и плавления материалов, стерилизации в открытом пламени инструментов, для нагрева небольших лабораторных сосудов (пробирок, колб, тиглей и т.п.) и других подобных термических процессов.

3.3. Мытье химической посуды

Важнейшее значение имеет чистота внутренней поверхности посуды. Если внутренняя поверхность покрыта слоем грязи или жира, жидкость не будет стекать равномерно, в результате чего образуются отдельные капельки на стенках. В этом случае измерение объемов будет неправильным. Для начала следует несколько раз промыть посуду изнутри водой. Затем можно промыть ее разбавленным раствором азотной кислоты и снова несколько раз водой. Горлышки мерных колб удобно мыть при помощи ершика, но при этом необходимо следить за тем, чтобы не поцарапать внутренние стенки. Пипетки можно промывать небольшими порциями моющего средства, поворачивая их, чтобы омыть всю поверхность.

Пипетки и бюретки следует 2 – 3 раза омыть тем раствором, которым они будут заполнены. Если пипетка или бюретка мокрая, то сначала ее нужно ополоснуть дистиллированной водой, а затем 2 – 3 раза используемым раствором.

Нельзя высушивать мерную посуду при очень высоких температурах, так как это может привести к изменению ее объема.

3.4. Лабораторное оборудование

1. Механические дозаторы

Это современные высокоточные лабораторные приборы для отбора жидкостей в лабораторных условиях (рис. 31).

Достоинства:

- эргономичный дизайн с четким, легкосчитываемым дисплеем, малая дискретность;
- высокая точность, сохраняющаяся во время продолжительных серий дозирования;
- идеальная точность присоединения и легкость сброса наконечника;
- легкость установки объема и механизм его фиксации, предотвращающий случайные изменения во время дозирования;
- легкое обслуживание и очистка;
- высокая устойчивость к УФ излучению и воздействию химикатов, а также наличие защитных фильтров, предохраняющих дозатор от загрязнения и повреждений.

Механические дозаторы позволяют работать одной рукой, быстро отмерять постоянные объемы жидкостей и широко применяются в химических лабораториях. К пипеткам прилагается набор сменных наконечников из пластмассы. Материал наконечников не смачивается водой. Поэтому искажения объемов, обусловленные наличием пленки жидкости на стенках, отсутствуют. Кроме того, поверхность таких материалов мало загрязняется. В пипетке содержится распираемый пружиной поршень, который управляется кнопкой. Поршень имеет два положения упора: верхнее – для набора жидкости; нижнее – для полного опорожнения пипетки.

В процессе работы жидкость никогда не контактирует с самим поршнем, она наполняет только наконечник.



Рис. 31. Механические дозаторы

2. Диспенсер

Это легкий в использовании прибор, обеспечивающий безопасное и надежное дозирование жидкостей, включая сильные кислоты, основания и растворители. Диспенсер снабжен клапанным механизмом, предохраняющим от утечки реагента, когда диспенсер не используется (рис. 32). Механизм регулирования обеспечивает высокую воспроизводимость объема при повторном дозировании. Клапанный механизм легко подвергается профилактическому обслуживанию.

Достоинства:

- дозирование напрямую из бутылки;
- простой механизм калибровки;
- детали выполнены из материалов, устойчивых к химическим воздействиям;
- клапанный механизм обеспечивает легкое наполнение и минимум отходов без попадания остатков реагента обратно в резервуар;
- удобный механизм установки объема для точности дозирования и воспроизводимости;
- возможность отсоединения бутылки от насадки в случае необходимости очистки или повреждения стеклянной бутылки;

- широкий выбор адаптеров, включенных в комплектацию, обеспечивает совместимость с бутылками разных размеров;
- гибкая соединительная трубка обеспечивает быструю и безопасную работу даже с узкими трубками.



Рис. 32. Диспенсер

3. Муфельные печи

Предназначены для прокаливания проб при высоких температурах для перевода осаждаемых форм в гравиметрические и для сжигания органической матрицы перед определением неорганических веществ (рис. 33). Муфельные печи должны быть снабжены средствами регулирования температуры.



Рис. 33. Муфельная печь

4. Сушильные шкафы

Их используют для высушивания образцов перед взвешиванием (рис. 34). Для обеспечения равномерного нагревания сушильные шкафы снабжены эффективной системой вентиляции. Рабочая температура, как правило, составляет 110°C, но возможно повышение до 200 – 350°C.



Рис. 34. Сушильный шкаф

5. Вытяжные шкафы

Предназначены для защиты людей и окружающей среды при использовании в лабораториях для работы с химически вредными веществами, с эффективным удалением их из рабочей зоны; для проведения химико-аналитических исследований материалов, связанных с возникновением и распространением токсичных паров и газов, вредных для здоровья человека (рис. 35).



Рис. 35. Вытяжной шкаф

Принцип действия вытяжных шкафов основан на принудительном удалении опасных веществ из рабочей зоны через внешнюю вытяжную систему. Вытяжной лабораторный шкаф применяется на производствах и в лабораториях различного профиля.

6. Аналитические весы

Взвешивание – неотъемлемая операция почти любого анализа, которую используют для измерения массы пробы, для приготовления стандартных растворов. В химическом анализе имеют дело с достаточно малыми массами, порядка нескольких граммов, нескольких миллиграммов или даже меньше. Чаще всего для взвешивания используют аналитические весы. В настоящее время в аналитических лабораториях используют различные конструкции весов.

Механические аналитические весы представляют собой по существу рычаг первого рода, используемый для сравнения масс.

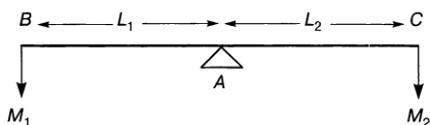


Рис. 36. Рычаг первого рода

Рисунок 36 иллюстрирует принцип их действия. Точка опоры A находится между точками приложения сил B и C . Символом M_1 обозначена неизвестная, а M_2 – известная масса. Принцип действия весов основан на том, что в условиях равновесия $M_1L_1 = M_2L_2$. Если сконструировать рычаг так, чтобы $L_1 = L_2$, то при равновесии $M_1 = M_2$. На коромысле весов помещена указательная стрелка, позволяющая судить о наличии равновесия. В ходе взвешивания подбирают значение M_2 до тех пор, пока стрелка не возвратится в исходное положение, т.е. положение при отсутствии нагрузки на чашке весов. На самом деле при помощи весов измеряют не массу, а вес. Вес тела – это сила тяжести, действующая на него. Она бывает разной в различных точках земного шара. Масса определяется только

количеством вещества, из которого состоит тело. Она не зависит от местоположения объекта. Однако значения весов при заданных условиях взвешивания пропорциональны значениям масс. Поэтому в обиходе термины «масса» и «вес» используют как синонимы, а операцию измерения массы называют «взвешиванием». Гирьки известной массы называют «разновесами».

Одночашечные аналитические весы

В большинстве случаев механические аналитические весы являются одночашечными. Типичная схема устройства таких весов изображена на рис. 37, а внешний вид стандартных одночашечных весов – на рис. 38.

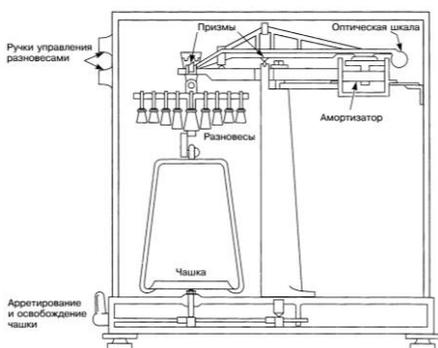


Рис. 37. Схема устройства одночашечных весов

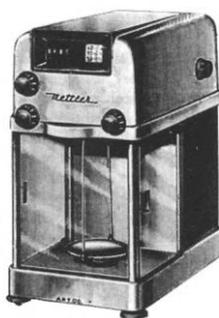


Рис. 38. Внешний вид одночашечных весов

Рычаг, используемый в одночашечных весах, является несимметричным. Он опирается на ребро призмы, а вес чашки весов, на которую помещают объект, действует на один из концов коромысла рычага. Когда чашка весов не нагружена, к этому концу приложена сила тяжести набора разновесов общей массой 160 – 220 г (в зависимости от модели весов). На другом конце рычага чашка отсутствует. Вместо нее там находится постоянный груз-противовес, уравнивающий чашку и разновесы. Он же является частью поршня-амортизатора. Когда на чашку весов помещают взвешиваемый объект, часть разновесов необходимо снять, чтобы восстановить равновесие. Это осуществляется при помощи ручек, расположенных на

передней или боковой панели весов. При их вращении определенные разновесы (или их сочетания) поднимаются вверх и снимаются с коромысла. Таким образом, манипуляции с разновесами никогда не производятся руками. Суммарный вес разновесов, снятых с коромысла, равен весу предмета, находящегося на чашке весов.

Обычно массы разновесов кратны 1 г или $0,1 \text{ г}$ в зависимости от типа весов. Поэтому нельзя добиться полного уравновешивания коромысла путем снятия разновесов. Остаточный дисбаланс автоматически регистрируют при помощи оптической системы. На один из концов коромысла нанесена оптическая шкала, деления которой освещаются лампой и проецируются на экран со шкалой-нониусом. Последние десятичные цифры значения массы (до $0,1 \text{ мг}$) считываются с этой шкалы и прибавляют к массе снятых разновесов. Величина остаточного дисбаланса может отображаться и на цифровом табло.

Исходное положение ненагруженной чашки весов и соответствующее ему положение шкалы называется **нулевой точкой весов**, а положение под нагрузкой – **точкой покоя**. При взвешивании точку покоя устанавливают так, чтобы она совпала с нулевой точкой. Обычно положение нулевой точки предварительно устанавливают так, чтобы показание шкалы было нулевым. Для этого перемещают нониус при помощи специальной вращающейся ручки. Перед взвешиванием всегда проверяют положение нулевой точки.

Все разновесы одночашечных весов находятся внутри корпуса. Их положение управляется только ручками, расположенными на передней или боковой панели. Одна ручка предназначена для манипуляций с разновесами массой в десятки граммов (от 10 до 90 г), другая – единицы граммов (от 1 до 9 г), третья (если имеется) – сотни миллиграммов (от $0,1$ до $0,9 \text{ г}$). Равновесие коромысла устанавливается достаточно быстро благодаря наличию воздушного поршневого демпфера.

С весами следует обращаться осторожно, чтобы не повредить ребра призм в те моменты времени, когда весы не находятся в работе, а также когда объекты помещают на чашку или снимают с нее. Для защиты призм и коромысла

предназначена рукоятка переключателя арретира, имеющая три положения. В среднем положении как коромысло, так и чашка арретированы. В одном из двух других положений чашка весов частично освобождается. Это положение используют тогда, когда приближенно определяют вес объекта. В последнем положении чашка полностью освобождается, чтобы весы могли прийти в равновесие. При использовании одночашечных весов взвешивание может быть выполнено менее чем за минуту.

Двухчашечные аналитические весы

В химических лабораториях часто применяют двухчашечные *демпферные аналитические весы*, для которых допустимая нагрузка составляет 200 г (рис. 39).

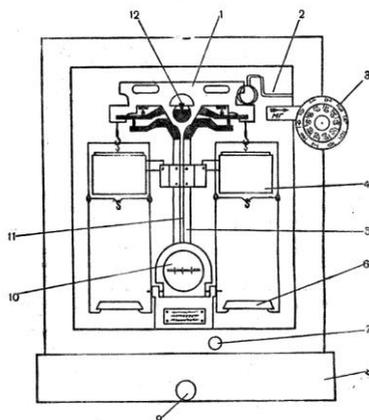


Рис. 39. Аналитические весы: 1 – коромысло; 2 – система рычагов; 3 – вращающиеся лимбы; 4 – демпферы; 5 – колонка; 6 – чашки; 7 – рукоятка для передвижения шкалы; 8 – основание; 9 – ручка арретира; 10 – экран; 11 – стрелка; 12 – призма

На основании 8 находится колонка 5. На колонке симметрично укреплены два кронштейна, поддерживающие пневматические успокоители колебаний – *демпферы* 4. Они представляют собой стаканы цилиндрической формы, изготовленные из листовой латуни или алюминия. Два других стакана, несколько меньшего диаметра, подвешены к коромыслу 1. При качании коромысла верхние стаканы, подобно поршню,

двигаются в нижних и выталкивают или засасывают воздух через кольцевой зазор между ними. В результате колебания быстро затухают, и укрепленная на коромысле стрелка *11* застывает в некотором положении. Отклонение стрелки от нуля отмечается на микрошкале с делениями до *10 мг* в обе стороны. Точность отсчета составляет $\pm 0,1 \text{ мг}$. Микрошкала с помощью оптического устройства проецируется на экран *10*, расположенный перед колонкой весов. Коромысло опирается на пластинку при помощи призмы *12*. На его концах в специальных седлах закреплены две другие призмы, обращенные ребром вверх. На эти крайние призмы навешаны серьги с крючками. На верхние крючки подвешены чашки весов *б*, а на нижние – перевернутые стаканы демпферов. Чувствительность весов сильно зависит от состояния несущих призм и пластинок, на которые они опираются. Чтобы предохранить ребра призм от затупления, аналитические весы снабжены специальным устройством – **арретиром**, позволяющим разъединять призмы и пластинки. Поворотом ручки арретира *9* против часовой стрелки весы приводятся в рабочее состояние, при котором все призмы опираются на пластинки. И, наоборот, при повороте этой рукоятки вправо, т.е. по часовой стрелке, призмы и пластинки разобщаются. В этом случае говорят, что весы **арретированы**. В арретированных весах коромысло поддерживается на специальных опорах. Очень важное правило работы на аналитических весах состоит в следующем: нельзя прикасаться к весам, когда они не арретированы, т.е. находятся в рабочем состоянии. Прежде чем поместить разновесы на чашку весов (или убрать ее с чашки), необходимо арретировать весы.

Для предохранения весов от пыли, влаги, воздушных течений и быстрой смены температур их помещают в стеклянный футляр с боковыми дверками.

К аналитическим весам прилагается **набор гирек**. Аналитический разновес находится в футляре, оклеенном изнутри мягким материалом. Там же имеется пинцет, с помощью которого нужно брать гирьки. Трогать их руками нельзя, т.к. они при этом загрязняются. Гирьки обычно покрыты золотом или платиной во избежание окисления и быстрого изменения массы.

Перед взвешиванием необходимо проверить нулевую точку весов. Плавным поворотом рукоятки арретира влево весы приводят в рабочее состояние. При этом загорается лампочка, освещающая экран с проекцией микрошкалы. Вследствие воздушного торможения цилиндров демпферов стрелка быстро останавливается. Если нулевая точка весов не совпадает с нулем микрошкалы, то шкалу передвигают с помощью рукоятки 7. Затем весы арретируют и приступают к взвешиванию.

Стакан или бюкс с взвешиваемым веществом помещают на левую чашку весов, а на правую ставят гирьку, масса которой приблизительно равна массе взвешиваемого сосуда с веществом. Далее слегка (не полностью) опускают арретир и наблюдают за движением стрелки. В зависимости от того, куда она отклонилась – влево или вправо – заменяют гирьку на меньшую или кладут на правую чашку новые разновесы. Десятые и сотые доли грамма уравнивают специальными кольцами с массой от 10 до 900 мг. Они расположены внутри футляра весов. Управляют миллиграммовыми разновесами при помощи вращающихся *лимбов* 3, расположенных справа сверху на футляре. Вращением большого лимба приводят в движение систему рычагов 2 и на поперечную планку, укрепленную на правом коромысле, накладывают (или снимают с нее) кольца массой 100 – 900 мг. Вращение малого лимба регулируют добавление или снятие колец массой 10 – 90 мг. Лимбы вращаются независимо друг от друга.

Электронные весы

Современные электронные весы удобны в работе, их показания более точны, а устройство более надежно, чем у механических весов. При работе с ними не требуется таких характерных для механических весов операций, как считывание масс разновесов, вращение микрометрических винтов и считывание их показаний, арретирование чашек. За счет этого измерения значительно ускоряются. Общий вид электронных весов с цифровым табло показан на рис. 40, а принцип их работы схематически представлен на рис. 41, в отличие от механических весов, в них отсутствуют разновесы и призмы.



Рис. 40. Общий вид электронных весов

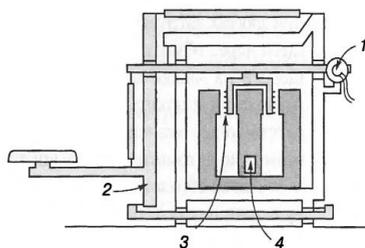


Рис. 41. Общая схема устройства электронных весов: 1 – электронные разновесы; 2 – рычаг; 3 – обмотка электромагнита; 4 – датчик температуры

Чашка весов соединена с подвижным рычагом, вся подвижная система уравновешена при помощи электромагнита. Положение рычага контролируется специальным устройством – электрическим сканером. Он также управляет электромагнитом, поддерживая силу тока в его обмотке таким образом, чтобы чашка весов при любой нагрузке находилась в исходном положении. Сила тока, протекающего через обмотку электромагнита, пропорциональна весу предмета, находящегося на чашке весов. Эта величина преобразуется в цифровую форму и передается микропроцессору, в свою очередь преобразующему сигнал в соответствующее значение веса. Оно отображается на цифровом табло. При этом возможно автоматическое вычитание веса тары.

Таким образом, в основе действия электронных весов лежит принцип компенсации под действием электромагнитной силы, впервые описанный Ангстремом в 1895 г. Но в процессе их работы происходит сравнение веса одного тела с весом другого. В начале работы весы необходимо «обнулить», т.е. откалибровать при помощи тела известного веса. Когда на чашку весов помещают какой-либо предмет, его вес при помощи электронных устройств сравнивают с известным весом. Это один из вариантов автоматической калибровки. Современные весы обладают целым рядом дополнительных

возможностей, например, позволяют осуществлять автоматическую компенсацию колебаний нулевого положения или флуктуаций результатов вследствие колебаний здания.

Микровесы

Электронные аналитические весы выпускаются для разных диапазонов масс и с разной ценой деления. Макровесы позволяют взвешивать объекты массой до 220 г при цене деления 0,1 мг, а полумикровесы – до 30 г при цене деления 0,01 мг. Микровесы позволяют взвешивать с точностью до 1 мкг, а ультрамикровесы – от 0,1 мкг и ниже.

На пьезоэлектрических кварцевых весах можно взвешивать объекты массой до 100 мкг. Они позволяют зафиксировать изменения массы порядка 1 нг ($1 \cdot 10^{-9}$ г!). Чувствительным элементом весов является тонкий диск из кристаллического кварца, на который посредством осаждения из пара нанесена тончайшая пленка золота. Диск совершает колебания при строго определенной частоте, например 10 МГц. Эта частота изменяется при малейшем изменении массы диска. Изменение частоты колебаний измеряют и преобразуют в величину массы. Таким способом можно зафиксировать очень малые изменения массы – порядка нескольких процентов от массы моноатомного или мономолекулярного слоя покрытия золотой подложки. Можно следить за изменением массы объекта во времени.

Правила пользования аналитическими весами

Аналитические весы являются точнейшим измерительным прибором, они крайне чувствительны к изменениям внешних условий. Поэтому аналитические весы необходимо тщательно оберегать от тех внешних воздействий, которые отрицательно влияют на их состояние. Особенно неблагоприятное влияние на аналитические весы оказывают механические колебания, резкие изменения температуры, загрязнение воздуха парами веществ, вызывающих коррозию металла.

Поэтому аналитические весы устанавливают в отдельном помещении – ***весовой комнате***, предназначенной исключительно для выполнения взвешиваний. Аналитические весы необходимо размещать на столиках, укрепленных при помощи металлических кронштейнов на капитальных стенах.

Кроме того, в ряде случаев пользуются микропористыми резиновыми прокладками, уменьшающими сотрясения. Только в этом случае весам не будут в заметной мере передаваться механические колебания, вызываемые перемещениями людей, тяжелых предметов, автомобилей.

Весы должны быть установлены строго по отвесу, для чего доска весов должна находиться в горизонтальном положении. Установка по отвесу достигается вращением винтов, находящихся на правой и левой ножках корпуса весов.

Нельзя размещать аналитические весы около отопительных приборов и на наружных стенах весовой комнаты, так как при резком изменении температуры весы теряют регулировку.

В весовой комнате нельзя бегать, хлопать дверьми, неосторожно передвигать мебель и громко разговаривать!

Приступая к взвешиванию, прежде всего следует удобно сесть на стул перед весами. Совершенно недопустимо взвешивать стоя. Перед собой необходимо иметь заготовленный для работы лабораторный журнал и ручку для записи результатов измерений. Нельзя во время взвешивания передвигать весы, опираться на стол, на котором установлены весы.

Не ставьте на чашку весов теплые (или холодные) предметы. Взвешиваемое тело должно иметь комнатную температуру. Взвешивать следует только при закрытых дверцах весов, чтобы исключить влияние потоков воздуха.

7. Технические весы

В химической лаборатории применяются также технические весы, т.е. весы среднего класса точности (рис. 42).



Рис. 42. Весы среднего класса точности (технические весы)

Такое лабораторное оборудование позволяет измерять массу с точностью до одной десятой грамма. Они используются для примерных взвешиваний тары, реактивов для приготовления растворов приблизительной концентрации.

8. Электрические плитки

Электрические лабораторные плитки – самые простые (за исключением спиртовок) и самые распространенные нагревательные приборы в лабораториях. С их помощью нагревают реакционные сосуды, выпаривают растворы, высушивают или прокаливают образцы. Они находят применение в химических и физических, медицинских и биологических лабораториях.

В зависимости от потребностей, лабораторные электрические плитки оснащаются платформами разного размера, некоторые модели предусматривают возможность одновременного нагрева большого количества химической лабораторной посуды.

Для того чтобы плитка прослужила долго, ее корпус изготавливается из химически стойкого материала, а элементы контроля выводятся на некотором расстоянии от платформы. Внешняя поверхность нагревающей платформы выполняется из материалов, способных длительное время противостоять пролитым горячим агрессивным химическим веществам. Это может быть керамика и стеклокерамика, фторопласт, дюралюминий.

9. Водоструйный насос

Вакуумные насосы широко применяются в лабораторной практике для откачки газов, воздуха, паров, для фильтрации под вакуумом, для создания линий вакуума в лабораторных установках.

Для различных задач требуется создание разной степени разрежения (остаточного давления). Чаще всего бывает вполне достаточно давления 10 – 30 мм рт. ст. Такую степень разрежения способен обеспечить самый простой вид вакуумных насосов — водоструйный вакуумный лабораторный насос (рис. 43).

Принцип действия водоструйного насоса – создание разрежения за счет протекающей через трубки струи воды.

Давление воды обеспечивает водопровод, никаких дополнительных установок не требуется.

В насосе диаметр трубки, по которой поступает вода из водопроводного крана, постепенно сужается. Это приводит к уменьшению давления воды, но резкому увеличению скорости движения струи. Вырываясь из сопла утончающейся трубки в ограниченное пространство с низким давлением, вода движется с большой скоростью и захватывает воздух из бокового отвода насоса.

Степень остаточного давления, которое может обеспечить водоструйный насос, вычисляется давлением паров воды при определенной температуре. Так, при температуре воды $+30^{\circ}\text{C}$ давление можно понизить до $31,8 \text{ мм рт. ст.}$, а при температуре воды $+10^{\circ}\text{C}$ – до $9,2 \text{ мм рт. ст.}$ Таким образом, чем более холодная вода будет поступать в водоструйный насос, тем большего разрежения удастся достичь.

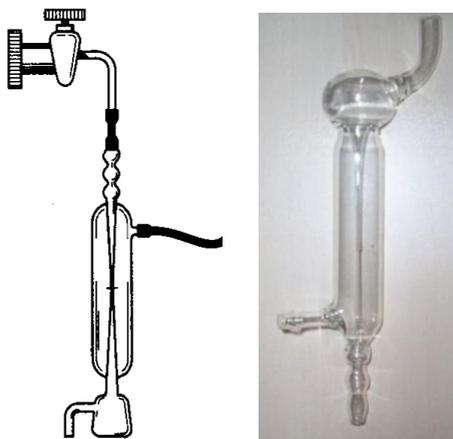


Рис. 43. Вакуумный лабораторный стеклянный насос

10. Штатив лабораторный

Лабораторный штатив – оборудование для установки лабораторной посуды и инструментов, необходимый атрибут химической лаборатории (рис. 44).



Рис. 44. Штатив лабораторный Бунзена

Самым распространенным и востребованным является классический вариант – тяжелое горизонтальное основание с завинчивающейся на нем стойкой (штангой, осью). Основание обычно выполняется из чугуна, покрытого влагостойкой порошковой краской, а стойка – из нержавеющей стали. Штанга имеет высоту, достаточную для закрепления на разных уровнях и под разными углами приборов, инструментов, реактивов, растворов и других предметов, необходимых персоналу.

Большинство штативов комплектуются манипуляционным столиком и держателями-муфтами (для одного или нескольких препаратов), надеваемыми на центральную ось. В комплектации также присутствуют такие элементы, как большие и малые кольца с зажимами, несколько лапок, фиксаторы для бюреток (рис. 45).

Для безопасного пользования и продления срока службы конструкции необходимо соблюдать правила сборки. Как правило, установка штатива происходит последовательно, в несколько этапов. Сначала стойку при помощи специальной

втулки и винтов фиксируют на основании. Затем на стойку последовательно устанавливают поворотный столик и другие элементы. Расстояние между каждым типом фиксирующих приспособлений подбирается с таким расчетом, чтобы обеспечить удобный доступ и оставить пространство для манипуляций с пробирками, колбами, спиртовками, бюретками, электродами, аналитической аппаратурой и прочими изделиями, закрепляемыми на стойке.

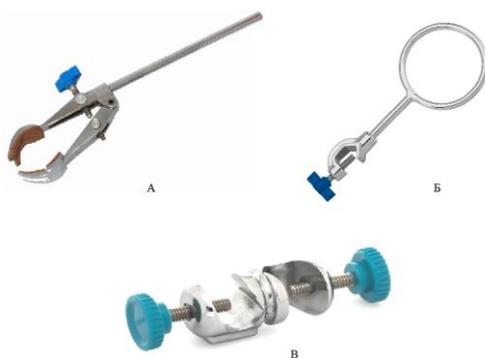


Рис. 45. Комплектующие для лабораторного штатива. А – лапка, Б – кольцо, В – муфта

11. Лабораторная горелка

Горелка Бунзена (лабораторная горелка) – устройство, имеющее инжектор, установленный в металлической трубке с отверстиями для поступления в трубку атмосферного воздуха, которая закреплена на подставке с боковым вводом для подачи в трубку газа, при этом отверстия выполнены на боковой поверхности трубки, на которой для изменения подачи воздуха в горелку может быть установлена подвижная заслонка, изменяющая площадь проходного сечения этих отверстий (рис. 46). При работе горелки газ в виде струи с большой скоростью выходит из сопла инжектора, создавая разрежение в трубке. Благодаря этому разрежению, окружающий воздух засасывается (инжектируется) в горелку через отверстия в трубке, и при движении вверх вдоль трубки смешивается с газом, образуя горючую смесь, которая поджигается на выходе из горелки.

Поскольку для горения используется кислород воздуха, поступающий из окружающей среды (атмосферы), то горелка Бунзена относится к классу атмосферных горелок.



Рис. 46. Лабораторная горелка Бунзена

Лабораторная горелка предназначена для нагревания стеклянной и фарфоровой посуды при химических экспериментах, например для озоления фильтров при выполнении гравиметрических определений.

12. Фарфоровый треугольник

Состоит из трех насаженных на стальную проволоку фарфоровых трубок одинаковой длины (рис. 47). Предназначается для установки тиглей для прокаливания в пламени газовой горелки. Тигель в треугольнике не должен опускаться вниз более чем на $1/3$ высоты. Треугольник кладется на кольцо штатива.



Рис. 47. Фарфоровый треугольник

13. Тигельные щипцы

Щипцы тигельные предназначены для захвата и переноса тиглей, стаканов и другой посуды, которая используется в лабораториях различных профилей и подлежит нагреванию на водяных банях, спиртовках, а также в муфельных и тигельных печах. Щипцы изготавливают из нержавеющей или никелированной стали (рис. 48).



Рис. 48. Тигельные щипцы

Этот простой металлический предмет по форме напоминает ножницы – такие же «два кольца, два конца, в середине гвоздик» – как описывает их детская загадка. Но вместо прямых лезвий у щипцов изогнутые специальным образом рычаги, кончиками которых можно сжать тонкие предметы или стенки тигля, а в середине зафиксировать цилиндрическую емкость (пробирку, стаканчик, колбу и т.п.).

14. Лабораторный шпатель

Шпатель – инструмент в виде небольшой лопатки. Он может быть односторонним и двусторонним, когда обе стороны являются рабочими, а между ними находится ручка для удобного удержания.

Шпатели применяются в химических лабораториях для выполнения следующих операций: набирание небольших количеств сыпучих или пастообразных веществ из большого сосуда; перетирание сыпучих или пастообразных веществ; перемешивание растворов; отмеривание сыпучих навесок для

приготовления растворов; снятие осадков с фильтров и стенок сосудов.



Рис. 49. Лабораторные шпатели

В лабораторной практике наиболее востребованы металлические, фарфоровые и керамические шпатели разных форм и размеров. К их достоинствам следует отнести стойкость к агрессивным химическим веществам, устойчивость к высоким температурам, прочность, долговечность.

ГЛАВА 4. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

4.1. Техника гравиметрического анализа

Гравиметрическое определение состоит из ряда этапов: отбор пробы для анализа, растворение пробы, получение осаждаемой формы, фильтрование и промывание осадка, высушивание или прокаливание до получения постоянной массы гравиметрической формы и ее взвешивание, вычисление результатов определения.

Рассмотрим подробнее технику выполнения отдельных операций гравиметрического анализа.

1. Взятие навески

Навеску только в очень редких случаях взвешивают непосредственно на чашке аналитических весов; так можно взвешивать, например, проволоку, сухую ткань, бумагу. В большинстве случаев навеску взвешивают на часовом стекле, кальке, в пробирке или бюксе.

Часовое стекло или кальку применяют только для образцов, не выделяющих газообразных продуктов и быстро не поглощающих составных частей воздуха. Небольшой пробиркой с пробкой обычно пользуются при взвешивании легко распыляющихся веществ, которые нельзя взвешивать на часовом стекле. Для взвешивания малоустойчивых веществ (летучих, гигроскопичных и т.п.) применяют бюксы.

Жидкости обычно взвешивают методом прямого взвешивания. Жидкость помещают в предварительно взвешенный сосуд и плотно закрывают, чтобы предотвратить возможное испарение жидкости во время взвешивания, затем взвешивают сосуд с жидкостью. Если массу жидкости определяют по разности, отбирая ее порцию пипеткой, необходимо несколько раз промыть пипетку, собирая промывные воды в тот же сосуд, в который была перенесена основная порция. При отборе порции необходимо следить, чтобы не потерять каплю жидкости из носика пипетки.

Навески можно брать двумя способами. По первому способу предварительно взвешивают чистый и высушенный сосуд, а затем взвешивают сосуд с навеской. Массу взятой навески узнают, вычитая из массы сосуда с навеской массу

пустого сосуда. По второму способу точную массу пустого сосуда для взвешивания не определяют – сначала взвешивают сосуд с навеской, затем пересыпают навеску в стакан или колбу, где ее будут обрабатывать, и взвешивают сосуд с остатками навески. По разности узнают массу взятого для анализа вещества. Таким образом, массу навески почти всегда определяют по разности результатов двух взвешиваний.

2. Перенесение навески

В случае если навеску переносят после взвешивания в какой-либо сосуд для дальнейшей обработки, необходимо особо тщательно следить за тем, чтобы не потерять даже незначительных количеств вещества. Для этого стакан или колбу, в которые надо перенести навеску, ставят на глянцевую бумагу, отличающуюся по цвету от взвешиваемого вещества. Стакан должен быть сухим снаружи, а внутренние его стенки лучше смочить дистиллированной водой. Это особенно важно при высыпании навесок легко распыляющихся веществ.

Взвешенное стекло или с навеской берут с чашки весов за края большим и указательным пальцами и наклоняют над стаканом или колбой. Ссыпают вещество в емкость, затем тщательно осматривают глянцевую бумагу вокруг стакана и, убедившись, что на нее не попали частицы навески, закрывают стакан другим часовым стеклом и тотчас же взвешивают стекло или кальку с остатками навески.

При перенесении навески в колбу с узким горлом обязательно пользуются воронкой, которую после ссыпания навески обмывают водой или другим растворителем, собирая промывную жидкость в ту же колбу.

3. Переведение навески в раствор

Важным этапом анализа является выбор растворителя для растворения анализируемого вещества. Некоторые вещества растворимы в воде, но чаще для растворения приходится использовать другие растворители, их нужно выбирать так, чтобы растворение было количественным. Наиболее часто для растворения используют кислоты: хлороводородную, серную, азотную, хлорную или их смеси; реже применяют растворы гидроксидов щелочных металлов.

Растворение навески обычно проводят в химических стаканах вместимостью 200 – 500 мл (рис. 50), при этом надо следить, чтобы не потерялась часть вещества в случае бурного протекания реакции, а также в случае, если при растворении выделяются пузырьки газов, которые могут увлечь за собой часть раствора. Поэтому стакан обязательно закрывают часовым стеклом так, чтобы его выпуклая часть была обращена внутрь стакана. Растворитель добавляют постепенно, небольшими порциями, осторожно приливая его по внутренней стенке стакана.

Иногда для ускорения растворения следует нагревать содержимое стакана. Для нагревания используют водяную, воздушную или песочную баню, можно пользоваться также электрической плиткой с терморегулятором.

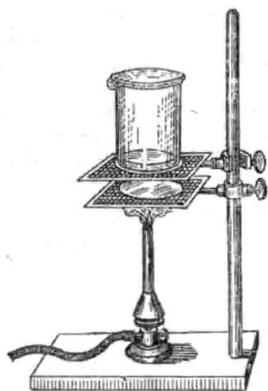


Рис. 50. Нагревание стакана с растворяемой навеской на воздушной бане

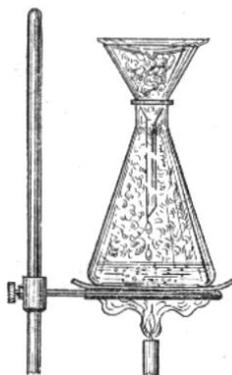


Рис. 51. Растворение навески в конической колбе

Нагревание должно быть постепенным и равномерным. После окончания растворения вещества нужно ополоснуть дистиллированной водой из промывалки часовое стекло и стенки стакана, сливая промывные воды в тот же стакан. Иногда после растворения раствор имеет слишком большой объем, в этом случае его следует упарить. Кипение раствора

недопустимо, так как могут быть потеряны вещества за счет разбрызгивания раствора (рис. 51).

4. Осаждение

Осаждение обычно проводят в стаканах с носиком. Размер стакана подбирают таким образом, чтобы после приливания реактива для осаждения стакан был заполнен не более, чем на две трети.

Обычно берут некоторый избыток осадителя, чтобы повысить полноту осаждения. Однако во избежание потерь определяемого компонента следует избегать слишком большого избытка осадителя. Расчет показывает, что если избыток осаждающего вещества брать в виде большего объема его раствора, то будет больший объем фильтрата и больший расход воды для промывания осадка от адсорбируемых на нем ионов осадителя. Следовательно, в этом случае значительно увеличится количество фильтрата и промывных вод, вследствие чего возрастет и количество растворенного в них осадка. Также увеличится время, потраченное химиком-аналитиком на промывание осадка. Если же брать избыток осаждающего вещества в виде более концентрированного его раствора, то будет увеличиваться действие межмолекулярных сил притяжения в растворе, что повлечет за собой увеличение произведения растворимости данного осадка.

Раствор осадителя следует приливать медленно, при этом раствор в стакане необходимо перемешивать стеклянной палочкой. Это способствует образованию более крупных кристаллов осадка. Чтобы избежать разбрызгивания раствора и связанных с этим потерь, раствор осадителя следует приливать по стенкам стакана.

Осаждение считается количественным, если концентрация определяемого компонента в растворе не превышает 10^{-6} моль/л и остаточное количество вещества не выходит за пределы точности взвешивания на аналитических весах (0,0002 г).

5. Отделение осадка от раствора

Для отделения осадка от раствора в количественном анализе применяют так называемые беззольные фильтры, при изготовлении которых фильтровальную бумагу последовательно промывают кислотами HF и HCl и затем

дистиллированной водой для удаления большей части минеральных веществ. При сжигании таких фильтров масса оставшейся золы настолько мала, что при работах обычной точности ею пренебрегают. При очень точных аналитических работах массу золы, получаемой при сжигании фильтра (указанную на обертке пачки фильтровальной бумаги), учитывают при расчетах.

Беззолные фильтры изготавливаются различной пористости, что необходимо учитывать при их выборе. Если очень мелкокристаллический осадок отфильтровать через крупнопористый фильтр, то часть осадка пройдет через него и будет потеряна. Если же, наоборот, крупный осадок отделять при помощи фильтра с очень мелкими порами, то это займет много времени.

Плотность фильтра обозначают цветом ленты, которой упакована пачка. В России выпускают несколько сортов беззолных фильтров:

- с черной лентой (крупнопористые, наименее плотные, быстро фильтрующие);
- с белой или желтой лентой (среднепористые, средней плотности);
- с зеленой, синей, красной или фиолетовой лентой (мелкопористые, наиболее плотные, медленно фильтрующие).

Перед началом фильтрования выбирают фильтр необходимой плотности и наиболее подходящего размера. При этом руководствуются не объемом фильтруемой жидкости, а количеством отделяемого осадка. Осадок должен заполнить не более половины объема фильтра, иначе возникнут затруднения с его промыванием.

Для фильтрования выбирают стеклянную воронку с углом 60° и такого размера, чтобы фильтр не доходил до края ее на 5 – 10 мм. Круглый фильтр сначала перегибают по диаметру пополам, затем еще раз складывают вдвое, отрывают уголок (такой способ подготовки фильтра дает возможность плотно вложить его в воронку). Затем фильтр раскрывают, вкладывают в воронку, расправляют и смачивают дистиллированной водой. Край с оторванным уголком должен находиться снаружи конуса

(рис. 52 – 53). Между стеклом и бумагой не должно оставаться пузырьков воздуха. Неправильно вложенный в воронку фильтр сильно замедляет фильтрование.

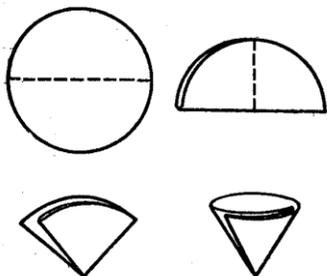


Рис. 52. Складывание беззольного фильтра

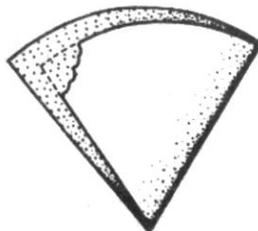


Рис. 53. Правильно сложенный фильтр

Если угол воронки отличается от угла в 60° , то фильтру необходимо придать угол, равный углу воронки. Для этого его сначала складывают вдвое по диаметру, затем полученный полукруг складывают еще раз так, чтобы угол между двумя сторонами сектора был тупым. Теперь фильтр расправляют, делая одну сторону одинарной, а другую – тройной, и вкладывают в воронку. Воронку с фильтром вставляют в коническую или мерную колбу или в кольцо штатива, под который подставляют стакан.

Для количественного отделения кристаллических осадков, которые в дальнейшем подвергаются высушиванию, а не прокаливанию, употребляют стеклянные воронки или фильтрующие тигли с впаянными в них пористыми стеклянными пластинками.

Отделение осадка от раствора ведут путем *декантации*, т.е. сливают на приготовленный фильтр по стеклянной палочке раствор, стараясь не взмучивать осадок, чтобы поры фильтра возможно дольше не забивались твердыми частицами, и фильтрование происходило быстрее. Жидкость сливают на фильтр только по стеклянной палочке, которую держат отвесно; нижний конец ее должен находиться примерно на середине

боковой поверхности фильтра, но не касаться его (рис. 54). По мере наполнения фильтра палочку вместе со стаканом поднимают. Нельзя наполнять фильтр жидкостью до самых краев; уровень ее должен быть ниже края бумаги на 3 – 5 мм. В ходе фильтрования осадок должен заполнять поверхность фильтра не более чем на половину, поскольку частицы осадка часто имеют склонность «ползти» вверх по фильтру (раствор с частицами осадка смачивает стенки воронки и может пройти мимо фильтра в стакан). Убирая стакан, ведут носиком его вверх по палочке так, чтобы последняя капля не стекала на наружную поверхность. Наполнив фильтр, палочку возвращают в стакан, стараясь не взмучивать осадка. Чтобы исключить потерю частиц осадка, находящихся на самой палочке, следует держать ее только в стакане или над фильтром (при декантации); на стол класть палочку нельзя! При декантации нужно часто доливать раствор в фильтр, так как при «полном» фильтре фильтрование идет быстрее вследствие давления столба жидкости.



Рис. 54. Установка для фильтрования

Осадок легче промывать, пока он еще находится в стакане. Когда основная часть маточного раствора перелита в фильтр, и осадок начинает взмучиваться, в стакан наливают около 50 мл промывной жидкости (отдельными порциями по 10

– 15 мл), взмучивают палочкой осадок, дают ему отстояться и снова декантируют. Декантацию повторяют три раза. Декантация в сочетании с фильтрованием гораздо удобнее и эффективнее. При декантации на фильтр сливают почти чистый раствор, быстро проходящий через поры фильтра, не засоренные еще частицами осадка, вследствие чего удаление веществ, находящихся в растворе, идет значительно быстрее, чем при фильтровании мутного раствора.

Дальнейшее отделение осадка от раствора проводят путем количественного фильтрования. Осадок взмучивают в небольшом объеме промывной жидкости и сливают очень осторожно по палочке на фильтр. Осадок удается перенести на фильтр в один прием, но иногда приходится несколько раз повторять эту операцию. Можно при переводе остатков осадка на фильтр использовать промывалку.

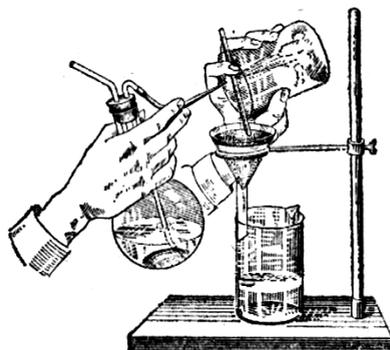


Рис. 55. Смывание последних частиц осадка со стенок стакана

Направляя струю из промывалки на стенки стакана, смывают осадок на фильтр (рис. 55). Чтобы убедиться в том, что весь осадок переведен на фильтр, нужно тщательно рассмотреть стакан на свет. Если будут обнаружены частицы осадка, то в стакан наливают немного промывной жидкости и, держа его вертикально, оттирают осадок палочкой. Небольшие количества осадка, приставшие к стенкам стакана или резиновому наконечнику палочки, снимают небольшим кусочком

беззольной фильтровальной бумаги, который затем помещают на фильтр.

После того как весь осадок переведен на фильтр, переходят к следующей операции – промыванию осадка. К осадку, находящемуся на фильтре, приливают промывную жидкость. Оставшиеся в осадке посторонние вещества распределяются по всему объему прилитой промывной жидкости и удаляются вместе с ней.

Промывать осадок на фильтре можно различными способами. Необходимо только избегать следующих, наиболее часто встречающихся ошибок:

- Иногда струю воды из промывалки направляют непосредственно на осадок. Первая капля струи, вытекая из промывалки, производит довольно сильный удар, в результате чего осадок может быть разбрызган по стенкам воронки или даже совсем выброшен из воронки. Поэтому каждый раз, начиная промывание, необходимо направить струю на стенку воронки или на верхний край фильтра, свободный от осадка, и лишь затем, не прерывая струи, промыть осадок.

- Другая ошибка состоит в том, что промывают только осадок, забывая о верхнем крае фильтра. Поэтому верхний край фильтра, особенно в том месте, где находится три слоя бумаги, остается пропитанным некоторой частью фильтрата, содержащего обычно избыток осадителя и различные нелетучие соли. В результате этой ошибки вес осадка получается увеличенным, а также сильно затягивается промывание, так как из-за медленной диффузии солей из верхней части фильтра в остальной раствор промывные воды все время загрязняются, и каждый раз проба на полноту промывания показывает еще присутствие загрязнений. Опытный химик может практически полностью освободить осадок от примесей за 3 – 4 промывания, между тем как при недостаточных или неверных навыках тот же осадок приходится промывать 6 – 8 раз.

Наиболее целесообразно промывать осадок следующим образом. Отверстие капилляра промывалки должно быть достаточно узким. Струю воды из промывалки направляют вначале на стенки воронки с той стороны, где находится три

слоя фильтра. Затем, используя гибкую резиновую соединительную трубку, быстро обводят струей воды верхнюю часть фильтра. Далее, не прерывая струи, переводят ее на осадок и хорошо взмучивают его, собирая в нижней части фильтра. При промывании аморфных осадков можно наполнять фильтр почти полностью, при промывании кристаллических осадков лучше на фильтр наливать чуть меньше жидкости.

Промывную жидкость следует подбирать правильно.

- Крупнокристаллические легко фильтрующиеся осадки с низкой растворимостью промывают водой.

- Кристаллические осадки с высокой растворимостью – раствором такого электролита, который имеет одноименный с осадком ион.

- Аморфные и скрытокристаллические, легко пептизирующиеся осадки промывают раствором электролита, например, раствором аммонийных солей, которые легко улетучиваются при прокаливании.

При этом во всех случаях более эффективно многократное промывание небольшими порциями, чем при меньшем числе раз большими порциями при одном и том же объеме промывной жидкости. После приливания к осадку каждой порции промывной жидкости в осадке остается во столько раз меньше отмываемых примесей, во сколько раз оставшийся над осадком объем раствора меньше объема жидкости, вновь прилитой на фильтр.

Концентрацию C_n отмываемого вещества в объеме V_0 промывной жидкости, остающейся в осадке и не стекающей через фильтр, после n -ного промывания можно рассчитать по формуле

$$C_n = C_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + V} \right)^n,$$

где C_0 – начальная концентрация отмываемого вещества, *моль/л*;
 V – объем каждой очередной порции промывной жидкости, *мл*;
 V_0 – объем жидкости, удерживаемой осадком, *мл*.

Объем остающегося на фильтре раствора при промывании осадка гораздо меньше, чем при декантации, и количество

отмываемого от осадка вещества убывает быстрее. Но зато при промывании поры фильтра уже засорены, и промывная жидкость фильтруется значительно медленнее.

6. Получение осадка определенного химического состава (высушивание и прокаливание)

В связи с тем, что количество определяемой составной части анализируемого вещества при гравиметрическом анализе всегда рассчитывается стехиометрическим путем по количеству полученного осадка, химический состав последнего должен строго соответствовать определенной химической формуле.

Чем больше осадок содержит в своем составе посторонних примесей (загрязнений), тем больше получается ошибка анализа, так как эти загрязнения влекут за собой большую неопределенность химического состава осадка. Однако получение чистых осадков не дает полной гарантии точности анализа.

Любой свежесосажденный осадок взвешивать после его промывания и фильтрования нельзя, так как такой осадок определенного химического состава не имеет: в нем всегда содержится в неопределенном соотношении гигроскопическая влага, а во многих случаях, еще и конституционная и кристаллизационная вода. Поэтому все осадки при гравиметрическом методе анализа должны быть «обезвожены», т.е. подвергнуты такой обработке, при которой вся вода из них удаляется.

Удаление влаги высушиванием осадков в большинстве случаев не дает желаемых результатов, так как аморфные осадки при их просушивании требуют или длительного времени, или высокой температуры, особенно для удаления кристаллизационной воды. Поэтому осадки после их фильтрования, промывания и просушивания подвергают прокаливанию. При прокаливании из осадка удаляется вся влага, и осадок принимает определенный химический состав.

Так как количественно снять осадок с фильтра невозможно, фильтр сжигают, а осадок прокаливают. При сгорании беззольного фильтра образуется очень небольшое количество золы (примерно 0,0002 г), а осадок (осаждаемая

форма) или остается неизменным, или количественно превращается в другое соединение (гравиметрическая форма).

После фильтрования фильтр с осадком необходимо сначала подсушить. Для этого фильтр с осадком вынимают из воронки при помощи металлического шпателька, стеклянной палочки, аккуратно сворачивают и помещают в тигель так, чтобы часть фильтра, содержащая основную массу осадка, была обращена ко дну тигля. Тигель с фильтром подсушивают либо на плитке, либо в сушильном шкафу. Ни в коем случае нельзя допускать пересушивания фильтра с осадком.

Для прокаливания осадка используются тигли из различных материалов: фарфоровые, платиновые, кварцевые, серебряные и др. В учебных лабораториях чаще всего пользуются фарфоровыми тиглями. Тигли перед употреблением обязательно прокаливают при той же температуре (доводят до постоянной массы), при которой предполагают проводить последующее прокаливание осадка.

Перед прокаливанием осадка фильтр необходимо сжечь при хорошем доступе кислорода. Сжигание фильтра проводят в вытяжном шкафу. На штатив закрепляют кольцо с фарфоровым треугольником, в него ставят тигель с фильтром (рис. 56). Нагревают тигель с фильтром либо на спиртовке, либо на горелке, причем пламя регулируют так, чтобы фильтр в тигле, не вспыхивая, сначала обуглился, а затем истлел.

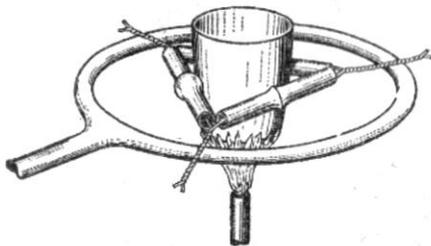


Рис. 56. Прокаливание тигля на горелке

Следует избегать попадания пламени от спиртовки (обладающего восстановительными свойствами) внутрь тигля! Если фильтр загорится, частицы пепла вместе с частицами

осадка могут быть унесены током горячих газов, и часть осадка окажется потерянной. Поэтому при вспыхивании фильтра тигель следует накрыть приготовленной для этого фарфоровой тигельной крышкой.

Обугленную бумагу полностью сжигают, постепенно повышая температуру. При этом частицы угля в тигле раскаляются, но они не должны давать пламени. Нагревание продолжают до тех пор, пока полностью не выгорит весь уголь, а также частицы смолы на стенках тигля.

После сжигания фильтра осадок в тигле прокаливают в муфельной печи. После прокаливания муфельными щипцами вынимают тигель из печи и помещают в эксикатор – герметично закрытый сосуд, в нижней части которого находится влагопоглощающее вещество – прокаленный хлорид кальция, безводный сульфат натрия, оксид фосфора, пемза, пропитанная концентрированной серной кислотой. Верхняя, более широкая часть эксикатора, отделенная от нижней фарфоровой вставкой с круглыми отверстиями, служит для помещения охлаждаемых объектов. Эксикатор защищает прокаленный осадок от влаги воздуха лаборатории. Если бы осадок охлаждался в атмосфере лаборатории, то он поглощал бы влагу из воздуха и масса его снова бы увеличивалась.

Вынув из сушильного шкафа или муфельной печи при помощи тигельных щипцов горячие предметы, их сразу ставят в находящийся рядом открытый эксикатор. Ни в коем случае нельзя ходить по лаборатории с горячими бюксами или тиглями. Эксикатор переносят, держа его ладонями и пальцами обеих рук за цилиндрическую часть и придерживая его крышку с обеих сторон большими пальцами, так как при переноске крышка может легко соскользнуть. Открывать эксикатор нужно, сдвигая его крышку к себе, но не пытайтесь поднять ее вверх.

Охлажденный в эксикаторе тигель взвешивают на аналитических весах, массу записывают в лабораторный журнал. После этого тигель снова прокаливают, охлаждают и взвешивают. Если масса двух последних взвешиваний будет отличаться не более чем на $0,0002 \text{ г}$, то прокаливание считается законченным. Этот прием называется **прокаливанием до постоянной массы**. После этого можно приступать к расчетам.

Результаты всех измерений, вычисления, наблюдения по ходу анализа необходимо записать в лабораторный журнал. Ни в коем случае нельзя делать записи на отдельных бумажках, в общих блокнотах, записных книжках и в тетради у соседа по столу. Потеря таких записей приводит к необходимости повторного проведения анализа.

4.2. Методики лабораторных работ

4.2.1. Определение бария в его солях

Барий определяют в виде BaSO_4 (осаждаемая форма) по реакции



Осаждение бария серной кислотой – пример получения кристаллического осадка, который должен быть химически чистым и крупнокристаллическим.

При прокаливании получают гравиметрическую форму в виде сульфата бария, который удовлетворяет большинству требований, предъявляемых к осадкам: из всех солей бария он наименее растворим, устойчив на воздухе, состав его строго соответствует формуле и т.д.

В качестве осадителя обычно используют серную кислоту, учитывая ее летучесть при температуре прокалывания осадка. Определение осложняется, однако, тем, что сульфат бария образует очень мелкие кристаллы, проходящие через поры фильтра. Поэтому в ходе анализа должны быть созданы условия, обеспечивающие получение крупных кристаллов.

Условия получения кристаллических осадков:

- осаждение проводят из горячих растворов горячим раствором осадителя;
- осаждение проводят из разбавленных растворов разбавленным раствором осадителя;
- осаждение проводят в условиях повышенной растворимости, т.е. к раствору добавляют вещества, способствующие повышению растворимости осадка, а затем понижают его растворимость путем прибавления избытка осадителя;

• полученные осадки выдерживают в течение 1 – 12 ч для его созревания.

Выполнение определения:

- 1) взятие навески и ее растворение;
- 2) расчет количества осадителя;
- 3) приготовление раствора осадителя;
- 4) осаждение;
- 5) фильтрование и промывание осадка;
- 6) высушивание и прокаливание осадка;
- 7) взвешивание осадка, расчет содержания бария.

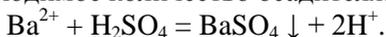
Реагенты: исследуемый раствор, содержащий ионы бария; хлороводородная кислота HCl, 2 моль/л раствор; серная кислота H₂SO₄, 1 моль/л раствор; нитрат серебра AgNO₃, 1 %-ный водный раствор.

Ход анализа:

Взятие навески и ее растворение. В чистый химический стакан берут навеску исследуемого вещества в пределах 0,1500 – 0,2000 г. Растворяют в 70 – 100 мл дистиллированной воды (чтобы получить разбавленный раствор), прибавляют 3 – 5 мл 2 моль/л HCl.

Расчет количества осадителя. Рассчитывают объем осадителя исходя из взятой навески образца и примерного содержания в нем определяемого компонента. Обычно берут избыток осадителя от 20 до 100 % от стехиометрически рассчитанного количества осадителя.

Навеска исследуемого вещества – 0,2000 г. Исходя из предположительного 100 %-ного содержания в ней бария, рассчитаем необходимое количество осадителя.



По реакции: для осаждения 137 г Ba²⁺ необходимо 98 г H₂SO₄; для осаждения 0,2000 г Ba²⁺ – x г H₂SO₄:

$$x = \frac{0,2000 \cdot 98}{137} = 0,14 \text{ г.}$$

Так как в 1 л 1 моль/л H₂SO₄ содержится 98 г H₂SO₄,
то в у л 1 моль/л H₂SO₄ содержится 0,14 г H₂SO₄,

$$y = \frac{0,141}{98} = 0,0014 \text{ л 1 моль/л H}_2\text{SO}_4 \text{ (1,4 мл 1 моль/л H}_2\text{SO}_4\text{).}$$

Серная кислота в условиях прокаливания летуча, поэтому берут 100 %-ный ее избыток.

Приготовление раствора осадителя. Отмеривают цилиндром 2,8 мл 1 моль/л H_2SO_4 и прибавляют 27 – 28 мл дистиллированной водой в конической колбе или стакане. Нагревают стакан и колбу (с растворами Ba^{2+} и H_2SO_4) на плитке до 90°C .

Осаждение. Горячий раствор, содержащий ионы бария, осаждают горячим раствором H_2SO_4 , который прибавляют по каплям при энергичном помешивании стеклянной палочкой.

Рассчитанное количество раствора осадителя можно поместить в бюретку, закрепленную в штативе. Ставят стакан под бюретку так, чтобы носик бюретки находился внутри стакана и, медленно, по каплям, добавляют раствор осадителя при непрерывном перемешивании осаждаемого раствора палочкой. Раствор осадителя должен литься по внутренней стенке стакана, а не падать каплями в середину во избежание разбрызгивания. Иногда осадитель добавляют в осаждаемый раствор не из бюретки, а из пипетки, но это требует хороших навыков работы.

Выпавший осадок вначале содержит очень много мелких частиц BaSO_4 , поэтому жидкость над осадком долго остается мутной. Для того чтобы осадок укрупнился и стал чище, стакан оставляют стоять для созревания осадка на 12 ч. Когда осадок созрел и отстоялся настолько, что раствор над ним стал совершенно прозрачным, осторожно из пипетки вводят в прозрачный раствор 1 – 2 капли 1 моль/л раствора H_2SO_4 и внимательно наблюдают, как капли кислоты смешиваются с раствором. Если в этом месте не происходит помутнения, то считается, что осаждение прошло полно.

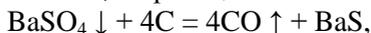
Фильтрация и промывание осадка. Выбор фильтра и воронки, необходимых для этой операции, определяется свойствами и количеством осадка. Осадок BaSO_4 тяжелый, плотный, состоящий из мелких кристаллов, поэтому следует взять плотный фильтр с «синей лентой».

Чтобы убедиться в том, что осадок промыт полностью, проверяют отсутствие в фильтрате хлорид-ионов. Для этого на часовое стекло помещают каплю фильтрата и проводят реакцию

с AgNO_3 : если муть AgCl не появляется, можно считать осадок отмытым. Окончательное промывание осадка на фильтре проводят 1 %-ым раствором NH_4NO_3 для удаления сульфат-ионов.

Высушивание и прокаливание осадка. Фильтр с осадком переносят в тигель, предварительно доведенный до постоянной массы в условиях прокаливания осадка, подсушивают на плитке и озольют над спиртовкой, поместив тигель в наклонном состоянии на фарфоровый треугольник для лучшего выгорания углерода фильтра.

Если углерод выгорит не полностью, то уголь может восстановить часть BaSO_4 по реакции



что неизбежно приведет к заниженным результатам.

Осадок прокаливают в муфельной печи при температуре не более 1000°C . В противном случае может произойти разложение части осадка:



В первый раз прокаливание осадка проводят 60 мин, повторные – по 40 мин. Тигли охлаждают в эксикаторе в течение 20 – 25 мин. Взвешивают прокаленный осадок. Прокаливание, охлаждение и взвешивание повторяют до постоянной массы тигля с осадком.

Расчет ведут по формуле

$$\omega_{\text{Ba}} = \frac{m_{\text{зр.ф.}} \cdot F}{m_n} \cdot 100\%,$$

где m_n – масса навески, г; $m_{\text{зр.ф.}}$ – масса осадка после прокаливания, г; F – гравиметрический фактор, который рассчитывают по формуле

$$F = \frac{M_r(\text{Ba})}{M_r(\text{BaSO}_4)}.$$

4.2.2. *Определение кристаллизационной воды в кристаллогидрате хлорида бария*

Кристаллизационную воду (вода, химически связанная с веществом) определяют после ее удаления из вещества высушиванием в термостате при температуре 105 – 110°C. Существуют прямые и косвенные методы определения воды.

При прямых методах кристаллизационная вода поглощается веществом, масса которого взвешивается до и после поглощения воды. Разница масс дает массу воды.

В косвенных методах вода не поглощается, а ее масса определяется косвенно по разности двух взвешиваний, а именно: первоначально взятой навески вещества и навески вещества после высушивания. Это возможно в тех случаях, когда вещества не содержат никаких других летучих компонентов, кроме воды, и высушенный остаток вещества не изменяется на воздухе. Обычно обезвоженные вещества гигроскопичны и определение воды проводят в бюксах. Можно также для выполнения данной работы пользоваться фарфоровыми тиглями диаметром 1,0 – 1,5 см. Вся работа должна проводиться в одном сосуде. Высушивание ведут в термостате. При высушивании пробы крышка бюкса должна быть открыта, чтобы вода улетучивалась. При помещении бюкса для охлаждения в эксикатор крышку бюкса закрывают. Взвешивают бюкс на аналитических весах также с закрытой крышкой.

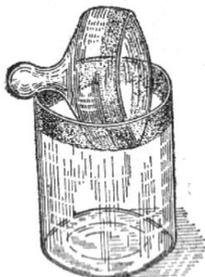


Рис. 57. Положение крышки бюкса при сушке

Выполнение определения:

- 1) доведение тигля или бюкса до постоянной массы;
- 2) взятие навески определяемого вещества;
- 3) высушивание;
- 4) взвешивание массы остатка после высушивания;
- 5) доведение тигля или бюкса с навеской до постоянной массы;
- 6) расчет содержания воды.

Ход анализа:

Доведение тигля или бюкса до постоянной массы.

Возьмите маленький тигель или стеклянный бюкс. Запишите имеющееся на нем обозначение к себе в лабораторный журнал. Если посуда не подписана, то пронумеруйте ее простым карандашом. Поместите тигель или бюкс в сушильный шкаф с температурой 105 – 110°C. Если вы пользуетесь бюксом, то перед высушиванием снимите с него крышку и положите ее сверху на бюкс на ребро (рис. 57). После высушивания (в течение 50 – 60 мин) достаньте бюкс или тигель из сушильного шкафа, поставьте в эксикатор и выдержите там 15 мин. После охлаждения взвесьте тигель или бюкс на аналитических весах, и результат измерения запишите в лабораторный журнал. Повторите высушивание еще 1 – 2 раза по 30 мин, чтобы довести посуду до постоянной массы. Высушивание закончите, когда результаты двух последних взвешиваний будут отличаться между собой не более, чем на 0,0002 г.

Высушивание бюкса или тигля в сушильном шкафу до проведения основной работы необходимо потому, что даже совершенно гладкая и кажущаяся совершенно сухой поверхность стекла или фарфора может удерживать значительное количество влаги: 1 дм² поверхности простого стекла удерживает от 1 до 10 мг влаги. Хотя химическое стекло удерживает влаги меньше, но она все же удерживается на стекле в тех местах, где имеются шлифы.

Взятие навески определяемого вещества BaCl₂·nH₂O. В подготовленный (доведенный до постоянной массы) тигель или бюкс поместите навеску анализируемого вещества массой 0,5000 – 1,0000 г. Массу навески запишите в лабораторный журнал!

Высушивание. Навеску высушивают в термостате при 105 – 110°C в течение 60 мин. Достают тигель или бюкс из сушильного шкафа при помощи щипцов, помещают в эксикатор, охлаждают 15 мин и взвешивают. Повторяют высушивание (30 – 40 мин), снова охлаждают и взвешивают. Эти операции повторяют необходимое количество раз до получения постоянной массы тигля с навеской.

Взвешивание массы остатка после высушивания. Все результаты измерений бюкса или тигля с высушиваемой навеской записывают в лабораторный журнал!

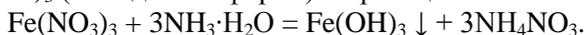
Расчет содержания воды. Расчет ведут по формуле

$$\omega_{H_2O} = \frac{m_n - m_{ост}}{m_n} \cdot 100 \%,$$

где m_n – масса навески, г; $m_{ост}$ – масса высушенного вещества, г.

4.2.3. Определение железа (III) в растворах

Трехвалентное железо осаждают раствором аммиака в виде $Fe(OH)_3$ (осаждаемая форма) по реакции



При прокаливании получают гравиметрическую форму в виде оксида железа (III). Осаждение железа раствором аммиака – пример получения осадка в аморфном состоянии.

Условия получения аморфных осадков:

- осаждение проводят из горячих растворов;
- осаждение проводят в концентрированном растворе с последующим разбавлением;
- осаждение проводят в присутствии электролита-коагулятора;
- аморфные осадки почти не требуют времени для созревания.

Известно, что соли железа в растворе сильно гидролизваны, а нагревание еще больше усиливает гидролиз. Вследствие этого еще до прибавления аммиака может частично выделиться осадок основных солей. Такой осадок плохо фильтруется и промывается. Чтобы предотвратить гидролиз, перед нагреванием к раствору прибавляют 0,5 – 1,0 мл концентрированной азотной кислоты. Прибавление азотной

кислоты полезно еще и тем, что после прибавления аммиака в растворе образуется нитрат аммония, в присутствии которого уменьшается адсорбция катионов на поверхности образующегося осадка, так как ионы аммония вытесняют адсорбированные катионы. А адсорбированные аммонийные соли легко удаляются во время прокаливании.

Выполнение определения:

- 1) приготовление раствора осадителя;
- 2) осаждение;
- 3) фильтрование и промывание осадка;
- 4) высушивание и прокаливание осадка;
- 5) взвешивание осадка, расчет содержания железа.

Реагенты: исследуемый раствор, содержащий железо; азотная кислота HNO_3 , концентрированный раствор; аммиак NH_3 , 10 %-ный раствор; индикатор метиловый красный, 1 %-ный спиртовой раствор; нитрат серебра AgNO_3 , 1 %-ный раствор; нитрат аммония NH_4NO_3 , 1 %-ный раствор.

Ход определения:

Приготовление раствора осадителя. Для осаждения используется 10 %-ный раствор аммиака. Его не нагревают, так как при повышенной температуре аммиак сильно улетучивается, и концентрация его в растворе уменьшается.

Осаждение. Раствор, содержащий ионы железа (III) подкисляют 3 – 5 каплями 2 моль/л HNO_3 (для окисления Fe (II) в Fe (III)). Приливают ≈ 70 мл горячей дистиллированной воды, прибавляют 2 – 4 капли индикатора метилроута (метилового красного) и нагревают до начала кипения. К горячему раствору добавляют 10 %-ный раствор аммиака, помешивая стеклянной палочкой до появления запаха аммиака или до пожелтения раствора. Разбавляют горячей дистиллированной водой \approx до 100 – 120 мл (для уменьшения адсорбции хлорид-ионов на поверхности осадка).

Фильтрование и промывание осадка. Дают осадку осесть на дно и горячий раствор фильтруют методом декантации через фильтр с «розовой» или «красной» лентой. Осадок в стакане и на фильтре промывают нагретым 1 %-ным раствором NH_4NO_3 до отрицательной реакции на Cl^- -ион в фильтрате. Аморфный осадок гидроксида железа обладает ярко выраженными

адсорбционными свойствами. Количество адсорбированных примесей зависит от поверхности осадка. Поэтому при осаждении создают условия, при которых поверхность осадка является наименьшей.

Высушивание и прокаливание осадка. Фильтр с осадком помещают в доведенный до постоянной массы фарфоровый тигель, высушивают на плитке, озоляют на пламени спиртовки и прокаливают в муфельной печи при температуре 800°C.

Взвешивание осадка, расчет содержания железа. Осадок прокаливают в муфельной печи в течение 90 мин. Достают тигель из печи при помощи щипцов, помещают в эксикатор, охлаждают 25 мин и взвешивают. Повторяют прокаливание (40 – 50 мин), снова охлаждают и взвешивают. Эти операции повторяют необходимое количество раз до получения постоянной массы тигля с осадком.

Расчет ведут по формулам

$$\omega_{Fe_2O_3} = \frac{m_{зр.ф.}(Fe_2O_3)}{m_n} \cdot 100\% ,$$

$$\omega_{Fe} = \frac{m_{зр.ф.}(Fe_2O_3) \cdot F}{m_n} \cdot 100\% ,$$

где $m_{зр.ф.}$ – масса осадка после прокаливания, г; m_n – масса навески (если для работы выдавался готовый раствор, содержащий ионы железа (III), то масса навески принимается равной 0,1000 г); F – гравиметрический фактор, равный

$$F = \frac{2 \cdot M_r(Fe)}{M_r(Fe_2O_3)} .$$

4.2.4. Определение железа (III) в природных образцах

Выполнение определения:

- 1) взятие навески и ее растворение;
- 2) приготовление раствора осадителя;
- 3) осаждение;
- 4) фильтрование и промывание осадка;
- 5) высушивание и прокаливание осадка;
- 6) взвешивание осадка, расчет содержания железа.

Реагенты: исследуемый образец, содержащий железо; хлороводородная кислота HCl , 2 моль/л раствор, концентрированный раствор; азотная кислота HNO_3 , концентрированный раствор; безводный карбонат натрия Na_2CO_3 ; аммиак NH_3 , 10 %-ный раствор; индикатор метиловый красный, 1 %-ный спиртовой раствор; нитрат серебра AgNO_3 , 1 %-ный раствор; нитрат аммония NH_4NO_3 , 1 %-ный раствор.

Ход определения:

Растворение навески. Растворимые соединения железа, например квасцы, после взвешивания растворяют в воде, подкисленной азотной кислотой. Нерастворимые в воде соединения железа часто можно перевести в раствор, обрабатывая их кислотами (хлороводородной, азотной или их смесью). Неразлагаемые кислотами материалы (многие природные материалы, горные породы, глины, а также силикаты) переводят в раствор сплавлением с содой или пиросульфатом калия. При сплавлении с содой образуются богатые щелочными металлами и разлагаемые кислотами силикаты натрия. Такие элементы, как железо и алюминий образуют ферриты NaFeO_2 и алюминаты NaAlO_2 . Затем плав разлагают хлороводородной кислотой, при этом железо переходит в раствор в виде хлорида железа (III). Кремниевая кислота при этом переходит в нерастворимое состояние, ее отфильтровывают и в фильтрате определяют железо.

Навеску проволоки помещают в химический стакан емкостью 100 – 150 мл. Под тягой наливают в стакан 10 мл 2 моль/л раствора HCl , 1 мл концентрированного раствора HCl и 1 мл концентрированного раствора HNO_3 . Затем стакан накрывают часовым стеклом и ставят под тягой на водяную или воздушную баню. Через полчаса, когда растворение закончится, прекращают нагревание, споласкивают часовое стекло, сливая промывную воду в стакан, и разбавляют содержимое стакана водой до 50 – 60 мл.

Приготовление раствора осадителя. Для осаждения используется 10 %-ный раствор аммиака. Его не нагревают, так как при повышенной температуре аммиак сильно улетучивается, и концентрация его в растворе уменьшается.

Осаждение. Раствор, содержащий ионы железа (III), подкисляют 3 – 5 каплями 2 моль/л HNO_3 (для окисления Fe (II) в Fe (III)). Приливают ≈ 70 мл горячей дистиллированной воды, прибавляют 2 – 4 капли индикатора метилрота (метилового красного) и нагревают до начала кипения. К горячему раствору добавляют 10 %-ный раствор аммиака, помешивая стеклянной палочкой до появления запаха аммиака или до пожелтения раствора. Разбавляют горячей дистиллированной водой \approx до 100 – 120 мл (для уменьшения адсорбции хлорид-ионов на поверхности осадка).

Фильтрование и промывание осадка. Дают осадку осесть на дно и горячий раствор фильтруют методом декантации через фильтр с «розовой» или «красной» лентой. Осадок в стакане и на фильтре промывают нагретым 1 %-ным раствором NH_4NO_3 до отрицательной реакции на Cl^- -ион в фильтрате. Аморфный осадок гидроксида железа обладает ярко выраженными адсорбционными свойствами. Количество адсорбированных примесей зависит от поверхности осадка. Поэтому при осаждении создают условия, при которых поверхность осадка является наименьшей.

Высушивание и прокаливание осадка. Фильтр с осадком помещают в доведенный до постоянной массы фарфоровый тигель, высушивают на плитке, озоляют на пламени спиртовки и прокаливают в муфельной печи при температуре 650 – 700°C.

Взвешивание осадка, расчет содержания железа. Осадок прокаливают в муфельной печи в течение 90 мин. Достают тигель из печи при помощи щипцов, помещают в эксикатор, охлаждают 25 мин и взвешивают. Повторяют прокаливание (30 – 40 мин), снова охлаждают и взвешивают. Эти операции повторяют необходимое количество раз до получения постоянной массы тигля с осадком.

Расчет ведут по формулам

$$\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{зр.ф.}}(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{m_n} \cdot 100\% ,$$

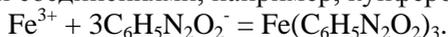
$$\omega_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{зр.ф.}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot F}{m_n} \cdot 100\% ,$$

где $m_{\text{сп.ф.}}$ – масса осадка после прокаливания, г; m_n – масса навески (если для работы выдавался готовый раствор, содержащий ионы железа (III), то масса навески принимается равной 0,1 г); F – гравиметрический фактор, равный

$$F = \frac{2 \cdot M_r(\text{Fe})}{M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3)}.$$

4.2.5. Определение железа (III) в растворах с купференом

Трехвалентное железо можно осаждать также органическими соединениями, например, купференом:



Метод является селективным, позволяет определять железо в присутствии никеля, алюминия и хрома.

Выполнение определения:

- 1) приготовление раствора осадителя;
- 2) осаждение;
- 3) фильтрование и промывание осадка;
- 4) высушивание и прокаливание осадка;
- 5) взвешивание осадка, расчет содержания железа.

Реагенты: исследуемый раствор, содержащий железо; купферон $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$, 4 %-ный раствор; аммиак NH_3 , 5 %-ный раствор.

Ход определения:

Приготовление раствора осадителя. Для осаждения используется 4 %-ный раствор купферона.

Осаждение. Раствор, содержащий ионы железа (III), слегка охлаждают, затем в него добавляют избыток 4 %-ного раствора купферона до появления на поверхности раствора белой, растворимой при помешивании мути.

Фильтрование и промывание осадка. Осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и разбавленным раствором аммиака.

Высушивание и прокаливание осадка. Осадок высушивают, прокаливают в муфельной печи при температуре 900°C и взвешивают гравиметрическую форму Fe_2O_3 .

Взвешивание осадка, расчет содержания железа. Расчет ведут по формулам

$$C_{Fe} = \frac{m_{зр.ф.}(Fe_2O_3) \cdot F}{V_p} \cdot 100\%, \quad F = \frac{2 \cdot M_r(Fe)}{M_r(Fe_2O_3)},$$

где $m_{зр.ф.}$ – масса осадка после прокаливания, г; V_p – масса навески, л; F – гравиметрический фактор.

4.2.6. Определение кальция в карбонате кальция

Определение основано на выделении кальция в виде малорастворимого оксалата кальция.

Выполнение определения:

- 1) взятие навески и ее растворение;
- 2) приготовление раствора осадителя;
- 3) осаждение;
- 4) фильтрование и промывание осадка;
- 5) высушивание и прокаливание осадка;
- 6) взвешивание осадка, расчет содержания кальция.

Реагенты: исследуемый образец, содержащий карбонат кальция; хлороводородная кислота HCl, 2 моль/л раствор; оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$, 3 %-ный раствор, 0,04 моль/л раствор; аммиак NH_3 , 5 %-ный раствор; индикатор метиловый красный, 1 %-ный спиртовой раствор; нитрат серебра $AgNO_3$, 1 %-ный раствор.

Ход анализа:

Взятие навески и ее растворение. Природные минералы (известняк, мрамор) перед анализом необходимо измельчить. Навеску образца 2 – 3 г помещают в стальную ступку. Придерживая ступку левой рукой, правой рукой несильно ударяют пестиком. Пестик время от времени поворачивают вокруг оси, а спрессованный измельченный порошок разрыхляют шпателем. Измельченный порошок просеивают через сито с диаметром пор не более 1 мм. Остающиеся на сите частички снова толкут в ступке и просеивают. Так поступают до тех пор, пока весь образец не пройдет сквозь сито, после чего порошок тщательно перемешивают шпателем. Измельченный образец помещают в сухую чистую пробирку с притертой пробкой.

Расчитанную навеску взвешивают обычным способом (по разности) на часовом стекле или кальке и пересыпают в

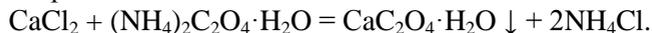
стакан емкостью 250 – 300 мл. Навеску рассчитывают так, чтобы масса гравиметрической формы составляла 0,1 – 0,2 г. Затем вливают в стакан по стеклянной палочке рассчитанный объем 2 моль/л раствора HCl (3 – 4-кратный избыток) и сразу же закрывают часовым стеклом, вынув палочку. Стакан ставят на водяную баню и выдерживают его там до тех пор, пока полностью не прекратится выделение пузырьков углекислого газа. Кислый раствор, полученный после растворения навески в хлороводородной кислоте, разбавляют до объема 150 – 200 мл.

Приготовление раствора осадителя с концентрацией 3 %.

В отдельном стакане нагревают раствор оксалата аммония. Рассчитанное количество этого нагретого раствора прибавляют по каплям по палочке в стакан. Образование осадка в кислом растворе не происходит, несмотря на то, что в растворе есть ионы Ca^{2+} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

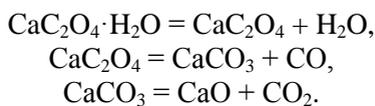
Осаждение. При введении в кислый раствор гидроксид-ионов они связываются с ионами гидроксония в молекулы воды. Концентрация ионов гидроксония при этом понижается, и создаются условия для осаждения оксалата кальция. Для проведения этой операции к горячему, подготовленному, как было указано выше, раствору медленно по каплям приливают из пипетки или бюретки при постоянном перемешивании 5 %-ный раствор аммиака.

Для удобства в начале осаждения можно прибавить к раствору 3 – 4 капли индикатора метилового красного. Пока раствор остается розовым, раствор аммиака можно прибавлять довольно быстро. Но как только розовая окраска раствора начнет переходить в желтую, прибавление аммиака следует вести очень медленно, непрерывно перемешивая раствор стеклянной палочкой, не касаясь ею стенок стакана. Добавление аммиака продолжают до появления сильного запаха аммиака.



Фильтрация и промывание осадка. Декантацию и фильтрацию проводят обычным способом через фильтр с «синей» лентой. В качестве промывной жидкости используют 0,04 моль/л раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. О конце промывания судят по отсутствию в фильтрате хлорид-ионов.

Высушивание и прокаливание осадка. Озоление фильтра и прокаливание осадка проводят как обычно. Однако при различных температурах возможно получение различных гравиметрических форм. Кристаллогидрат оксалата кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ устойчив лишь при температуре не выше 100°C . При повышении температуры до 226°C он разрушается с образованием безводной соли CaC_2O_4 . Последняя при 420°C разлагается с получением карбоната кальция CaCO_3 . Далее при 660°C начинается распад карбоната на оксид кальция и углекислый газ. Этот процесс заканчивается при температуре 840°C .



Взвешивание осадка, расчет содержания кальция. Осадок высушивают или прокаливают в муфельной печи в течение 90 мин. Достают тигель из печи при помощи щипцов, помещают в эксикатор, охлаждают 25 мин и взвешивают. Повторяют прокаливание (30 – 40 мин), снова охлаждают и взвешивают. Эти операции повторяют необходимое количество раз до получения постоянной массы тигля с осадком.

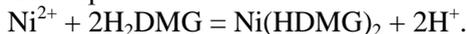
Расчет ведут по формуле

$$\omega_{\text{Ca}} = \frac{m_{\text{зр.ф.}} \cdot F}{m_n} \cdot 100\%,$$

где $m_{\text{зр.ф.}}$ – масса осадка после прокаливания, г; m_n – масса навески, г; F – гравиметрический фактор.

4.2.7. Определение никеля с диметилглиоксимом в нихромовом сплаве

Никель образует с диметилглиоксимом (H_2DMG) ало-красный хелатный комплекс, который по своим свойствам очень удобен для гравиметрического анализа:



Осадок диметилглиоксимата никеля практически нерастворим в воде ($K_s^T(\text{Ni}(\text{HDMG})_2) = 2,3 \cdot 10^{-25}$), осаждается достаточно чистым, легко отфильтровывается,

обладает интенсивной ало-красной окраской. Кроме этого, реакция довольно специфична.

Диметилглиоксим является двухосновной кислотой, он слабо растворим в воде, хорошо растворим в спирте и в щелочном растворе.

Полнота осаждения достигается в ацетатном буферном растворе или в аммиачной среде. В ацетатной среде осаждение обычно ведут тогда, когда в пробе наряду с никелем присутствуют Zn, Fe или Mn. В кислой среде осадок диметилглиоксимата никеля растворяется. Увеличение концентрации ионов водорода в растворе приводит к тому, что анионы HDMG^- , образующиеся при диссоциации растворимой части диметилглиоксимата никеля, соединяются с ионами гидроксония, и при этом образуются недиссоциированные молекулы диметилглиоксима. Следовательно, концентрация анионов HDMG^- уменьшается, и катионы никеля переходят в раствор. Растворимость становится заметной уже при действии уксусной кислоты. Однако в присутствии ацетатного буферного раствора осаждение диметилглиоксимата никеля будет количественным. Еще лучше осаждать $\text{Ni}(\text{HDMG})_2$ в среде, содержащей гидроксид аммония или аммиачный буферный раствор. В сильнощелочной среде (0,1 моль/л раствор NaOH) осадок $\text{Ni}(\text{HDMG})_2$ заметно растворяется. Комплексное соединение $\text{Ni}(\text{HDMG})_2$ хорошо растворимо в органических растворителях, в частности, в спирте. Поэтому при осаждении объем спирта должен быть меньше объема воды.

Нихромовый сплав в основном состоит из Ni (порядка 60 %), Cr и Fe. Мешающее влияние Cr и Fe устраняют связыванием их в комплексы с тартрат- или цитрат-ионами. В этом случае осаждение можно вести в аммиачном растворе. Содержание никеля рассчитывают исходя из массы осадка.

Выполнение определения:

- 1) взятие навески и ее растворение;
- 2) приготовление раствора осадителя;
- 3) осаждение;
- 4) фильтрование и промывание осадка;
- 5) высушивание осадка;
- 6) взвешивание осадка, расчет содержания никеля.

Реагенты: образец нихромового сплава; хлороводородная кислота HCl , раствор с концентрацией 1:1; азотная кислота HNO_3 , раствор с концентрацией 1:1; аммиак NH_3 , концентрированный раствор, раствор с концентрацией 1:1; диметилглиоксим H_2DMG , 1 %-ный спиртовый раствор; лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 20 %-ный раствор; этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 30 %-ный раствор.

Ход анализа:

Взятие навески и ее растворение. Навеску сплава 0,10 – 0,12 г переносят в стакан вместимостью 400 мл и добавляют по 25 мл HCl (1:1) и HNO_3 (1:1). Закрывают стакан часовым стеклом и умеренно нагревают под тягой до полного растворения сплава и прекращения выделения бурых паров; обычно это занимает 40 – 50 мин.

Если после растворения образца остаются крупинки карбидов, поступают следующим образом. Не допуская потерь, фильтруют содержимое стакана через мелко- или средне-пористый фильтр в другой стакан объемом 600 мл. Несколько раз ополаскивают стенки первого стакана (на 400 мл) небольшими порциями дистиллированной воды и переносят жидкость через тот же фильтр во второй стакан (на 600 мл). Затем промывают фильтр несколько раз малыми порциями воды. Наконец, вынимают фильтр и ополаскивают малыми порциями воды стенки и носик воронки, собирая всю промывную жидкость во второй стакан.

Приготовление раствора осадителя. В качестве осадителя используется спиртовый раствор диметилглиоксима с массовой долей растворенного вещества 1 %.

Осаждение. К раствору пробы добавляют 4 – 6 мл раствора лимонной кислоты и 100 – 150 мл воды. По каплям при перемешивании добавляют концентрированный раствор аммиака до образования слабощелочной реакции (появится запах аммиака над стаканом). На это обычно идет 2 – 3 мл раствора аммиака. Значение pH раствора можно проверить индикаторной бумагой. Если при этом выпал осадок, значит, количество добавленной лимонной кислоты оказалось недостаточным. В этом случае сначала растворяют осадок, добавляя по каплям разбавленную (1:1) HCl до pH 3. Затем

добавляют еще 1 – 2 мл раствора лимонной кислоты и снова аммиак до слабощелочной реакции среды. Если осадок больше не образуется, добавляют HCl (1:1) до получения слабокислой реакции среды. Нагревают раствор на электрической плитке до 70 – 80°C, избегая кипения. В стакан добавляют 50 мл 1 %-ного раствора диметилглиоксима при интенсивном перемешивании. Если при этом выпал красный осадок, добавляют HCl (1:1) до его растворения. На этом этапе работы содержимое стакана должно представлять гомогенный раствор. Затем по каплям при перемешивании добавляют разбавленный раствор аммиака (1:1) до появления сильного аммиачного запаха (на это идет 3 – 4 мл). При этом образуется красный осадок. Важно, чтобы на этой стадии среда в растворе была достаточно сильнощелочной (рН выше 8,5). Во избежание потерь осадка лучше сделать это после того, как основная масса осадка образовалась и осела на дно. Закрывают стакан часовым стеклом и оставляют стоять на 1 – 2 ч.

Фильтрация и промывание осадка. Отфильтровывают осадок через предварительно высушенный (доведенный до постоянной массы) стеклянный фильтр при малой скорости отсасывания. После того как на фильтр будет перенесена основная масса осадка, ополаскивают стакан слегка теплой дистиллированной водой и количественно переносят на фильтр остатки осадка. Если последние частицы осадка пристали к стенкам стакана и не поддаются переносу при помощи резинового наконечника стеклянной палочки, их растворяют в нескольких каплях горячей HCl (1:1) и снова осаждают, добавив несколько капель 1 %-ного раствора диметилглиоксима и аммиака (1:1). Теперь осадок можно легко перенести на фильтр. Промывают осадок в фильтре теплой водой не менее 3 – 4 раз. Наконец, промывают осадок один раз 30 %-ным раствором этанола – при этом растворится весь избыток осадителя, который может находиться в осадке.

Высушивание осадка. Помещают фильтры в подписанный химический стакан и накрывают его часовым стеклом. Высушивают в сушильном шкафу при 110 – 130°C в течение 1 – 2 ч.

Взвешивание осадка, расчет содержания никеля. Охлаждают фильтры в эксикаторе (30 мин) и взвешивают.

Повторяют высушивание в течение 1 ч до достижения постоянного значения массы. Расчет ведут по формуле

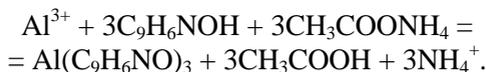
$$\omega_{Ni} = \frac{m_{зр.ф.} \cdot (Ni(HDMG)_2) \cdot F}{m_n} \cdot 100\%,$$

где $m_{зр.ф.}$ – масса осадка после прокаливания, г; m_n – масса навески, г; F – гравиметрический фактор.

4.2.8. Определение алюминия в его растворимых солях

Определение ионов алюминия в его растворимых солях можно проводить аналогично определению ионов железа осаждением Al^{3+} в виде гидроксида и взвешиванием весовой формы Al_2O_3 . Но этот метод определения осложняется тем, что $Al(OH)_3$ является амфотерным соединением, а Al_2O_3 обладает достаточной гигроскопичностью.

Поэтому для гравиметрического определения ионов алюминия применяют 8-оксихинолин. При этом в качестве весовой формы можно использовать Al_2O_3 или оксихинолинат алюминия.



Условия проведения определения

1. Осаждение начинают вести из кислого раствора при pH 4 и 75 – 90°C. Заканчивают осаждение в слабощелочной среде при pH 8 – 9;

2. Осаждению мешают катионы магния, серебра, меди, свинца, висмута, кадмия, цинка, молибдена, урана, железа, титана, циркония, марганца, никеля, кобальта, бериллия, кальция, стронция, бария, олова, тантала, ниобия и др., осаждаемые оксихинолином из ацетатных буферных или аммиачных и сильнощелочных растворов;

3. Осаждению мешают многие анионы, образующие осадки с Al^{3+} в условиях среды, при которой идет осаждение оксихинолином алюминия, а именно: фосфат-, борат-, арсенат-, фторид- и т.п. Поэтому указанные анионы должны отсутствовать в анализируемом растворе;

4. В присутствии минеральных кислот осаждение оксихинолината алюминия не происходит;

5. Используя подходящую среду, можно отделить ионы алюминия от многих других ионов: а) в ацетатном буферном растворе катионы алюминия отделяются от ионов магния и бериллия; б) в аммиачной среде в присутствии пероксида водорода – от молибдена, ванадия и титана; в) в аммиачно-карбонатной среде – от урана;

6. В присутствии тартратов и других органических оксисоединений в щелочной среде оксихинолин не осаждает алюминий. Поэтому органические соединения должны быть предварительно удалены.

Выполнение определения:

- 1) взятие навески и ее растворение;
- 2) приготовление раствора осадителя;
- 3) осаждение;
- 4) фильтрование и промывание осадка;
- 5) высушивание и прокаливание осадка;
- 6) взвешивание осадка, расчет содержания алюминия.

Реагенты: исследуемый образец соли алюминия; уксусная кислота CH_3COOH , 2 моль/л раствор; 8-оксихинолин $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$, 3 %-ный уксуснокислый раствор; хлороводородная кислота HCl , 6 моль/л раствор; ацетат аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 2 моль/л раствор; аммиак NH_3 , 10 %-ный раствор; индикатор метиловый оранжевый, 1 %-ный водный раствор.

Ход определения:

Растворение навески. Навеску соли алюминия массой 4 – 5 г, например алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, растворяют в колбе на 250,0 мл. В случае сильно гидролизующихся солей требуется добавление небольших количеств кислоты.

Приготовление раствора осадителя. В качестве осадителя используется 3 %-ный уксуснокислый раствор оксихинолина. Готовят его растворением навески 8-оксихинолина в 2 моль/л растворе уксусной кислоты CH_3COOH .

Осаждение. В стакан на 300 – 400 мл берут aliquоту 5,00 мл раствора алюминия, добавляют 5 мл 6 моль/л раствора хлороводородной кислоты, разбавляют водой до 200 мл; прибавляют 15 мл 2 моль/л раствора ацетата аммония; 3 капли метилового оранжевого. Полученный раствор нагревают до

кипения. К раствору прибавляют по каплям при перемешивании 15 мл 3 %-ного уксуснокислого раствора оксихинолина. Затем медленно при перемешивании добавляют 10 %-ный раствор аммиака до изменения окраски индикатора. Смесь кипятят в течение 1 мин и охлаждают.

Фильтрование и промывание осадка. Фильтрование можно вести двумя способами.

1-й способ. Смесь фильтруют через стеклянный фильтр. По окончании фильтрования осадок промывают несколько раз горячей водой (порциями по 10 мл) и затем холодной водой до тех пор, пока промывные воды не станут бесцветными. Объем промывных вод не должен превышать 100 мл.

2-й способ. Осадок оксихинолината алюминия отфильтровывают через бумажный беззольный фильтр с красной лентой, промывают минимальным количеством горячей воды, а затем холодной дистиллированной водой до тех пор, пока стекающие с фильтра промывные воды не обесцветятся.

Высушивание и прокаливание осадка. В зависимости от способа фильтрования подбирается и способ высушивания/прокаливания осадка.

Фильтрующий тигель с осадком высушивают в сушильном шкафу при 120 – 140°C. Высушивание и взвешивание тигля повторяют до постоянной массы. По разности масс пустого тигля и тигля с осадком находят массу весовой формы, т.е. массу оксихинолината алюминия.

Если осадок фильтровали через беззольный фильтр, то фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, предварительно доведенной до постоянной массы, и прокаливают при температуре 800°C. При прокаливании осадок оксихинолината алюминия превращается в весовую формулу Al_2O_3 .

Взвешивание осадка, расчет содержания алюминия. Содержание алюминия находят по формулам:

$$\omega_{Al} = \frac{m_{\text{зп.ф.}}(Al_2O_3) \cdot F_1}{m_n} \cdot 100\% , \quad F = \frac{2 \cdot M_r(Al)}{M_r(Al_2O_3)} ;$$

$$\omega_{Al} = \frac{m_{зр.ф.} (Al(C_9H_6NO)_3) \cdot F_2}{m_n} \cdot 100\% ,$$

$$F = \frac{M_r (Al)}{M_r (Al(C_9H_6NO)_3)} .$$

4.2.9. Определение вольфрама в вольфрамате натрия

Вольфрамат натрия используется в химической промышленности для усиления огнеупорных конструкций, в оптике – для повышения коэффициента преломления стекол оптического назначения, получения чистого триоксида вольфрама и различных пигментов. Также вольфрамат натрия используется в текстильном производстве и сельском хозяйстве как компонент удобрений, выступает в роли химического катализатора и ингибитора коррозии. Представляет собой неорганическое соединение с высокой токсичностью.

Выполнение определения:

- 1) взятие навески и ее растворение;
- 2) приготовление раствора осадителя;
- 3) осаждение;
- 4) фильтрование и промывание осадка;
- 5) высушивание и прокаливание осадка;
- 6) взвешивание осадка, расчет содержания железа.

Реагенты: исследуемый образец вольфрамата натрия; азотная кислота HNO_3 , концентрированный раствор; серная кислота H_2SO_4 , 1 %-ный раствор.

Ход определения:

Взятие навески. Навеску пробы вольфрамата натрия 0,3 – 0,5 г взвешивают на аналитических весах на часовом стекле и переносят количественно в стакан на 200 – 250 мл, растворяют в 30 – 50 мл воды.

Приготовление раствора осадителя. Для осаждения используется раствор серной или азотной кислоты.

Осаждение. К полученному раствору вольфрамата добавляют 2 – 3 мл концентрированного раствора азотной кислоты и упаривают почти досуха. Растворяют остаток в 1 %-

ном растворе H_2SO_4 , разбавляют до 100 мл водой и кипятят в течение часа на водяной бане.

Фильтрование и промывание осадка. Осадку H_2WO_4 дают отстояться, фильтруют через фильтр с белой лентой, промывают 1 %-ным раствором серной кислоты.

Высушивание и прокаливание осадка. Фильтр с осадком помещают в доведенный до постоянной массы фарфоровый тигель, высушивают на плитке, озоляют на пламени спиртовки и прокаливают в муфельной печи при температуре 700 – 800°C.

Взвешивание осадка, расчет содержания вольфрамата натрия. Осадок прокаливают в муфельной печи в течение 90 мин. Достают тигель из печи при помощи щипцов, помещают в эксикатор, охлаждают 25 мин и взвешивают. Повторяют прокаливание (30 – 40 мин), снова охлаждают и взвешивают. Эти операции повторяют необходимое количество раз до получения постоянной массы тигля с осадком.

Расчет ведут по формулам

$$\omega_{Na_2WO_4} = \frac{m_{зр.ф.}(WO_3) \cdot F}{m_n} \cdot 100\% , \quad F = \frac{M_r(Na_2WO_4)}{M_r(WO_3)}$$

где $m_{зр.ф.}$ – масса осадка после прокаливания, г; m_n – масса навески, г; F – гравиметрический фактор.

4.2.10. Определение кобальта в катализаторе

Кобальтовые катализаторы включают в свободном виде мелкодисперсный кобальт, ряд оксидов металлов, например, MgO, MnO, Al_2O_3 , а также иногда кизельгур. Содержание кобальта может варьироваться в широких пределах (от 50 до 80 %).

Выполнение определения:

- 1) взятие навески и ее растворение;
- 2) приготовление раствора осадителя;
- 3) осаждение;
- 4) фильтрование и промывание осадка;
- 5) высушивание и прокаливание осадка;
- 6) взвешивание осадка, расчет содержания железа.

Реагенты: исследуемый образец катализатора; хлороводородная кислота HCl, концентрированный раствор;

азотная кислота HNO_3 , концентрированный раствор; пероксид водорода H_2O_2 , 30 %-ный раствор; гидроксид натрия NaOH , 2 моль/л раствор; уксусная кислота CH_3COOH , ледяная, 30 %-ный раствор, 50 %-ный раствор; α -нитрозо- β -нафтол $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$, 2 %-ный раствор в 50 %-ной уксусной кислоте.

Ход определения:

Взятие навески. Навеску пробы катализатора 0,2 – 0,8 г взвешивают на аналитических весах и переносят количественно в стакан на 300 – 400 мл. Добавляют 30 – 50 мл концентрированного раствора хлороводородной кислоты, нагревают на плитке под часовым стеклом до полного растворения пробы (если в катализаторе присутствовали силикаты, то полного растворения пробы не наблюдается, в этом случае пробу разлагают сплавлением). Далее добавляют 5 мл концентрированного раствора азотной кислоты и упаривают содержимое стакана досуха. После этого снова добавляют 15 мл концентрированного раствора HCl , нагревают до растворения солей. Добавляют 100 – 150 мл воды, нагревают. Отфильтровывают нерастворимый остаток силикатов и карбидов (если они присутствовали).

Приготовление раствора осадителя. Для осаждения используется раствор 2 %-ный раствор α -нитрозо- β -нафтола, который готовится растворением навески в дистиллированной воде.

Осаждение. К полученному раствору кобальта добавляют 5 – 10 капель 30 %-ного раствора H_2O_2 . Далее добавляют 2 моль/л раствор NaOH до осаждения $\text{Co}(\text{OH})_3$. После этого осадок гидроксида растворяют в 10 – 20 мл ледяной уксусной кислоты и нагревают до растворения осадка. После чего добавляют 20 – 25 мл 2 %-ного раствора α -нитрозо- β -нафтола. При хорошем перемешивании нагревают до бурного кипения до полной коагуляции осадка. При этом жидкость над осадком должна окраситься в желтый цвет и стать прозрачной.

Фильтрование и промывание осадка. Осадок отфильтровывают через фильтрующий тигель. Промывают сначала 30 %-ным раствором уксусной кислоты, затем горячей дистиллированной водой.

Высушивание и прокаливание осадка. Осадок высушивают при температуре 130°C. Гравиметрической формой является $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Взвешивание осадка, расчет содержания кобальта. Расчет ведут по формулам

$$\omega_{\text{Co}} = \frac{m_{\text{зр.ф.}}(\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot F}{m_n} \cdot 100\%,$$

$$F = \frac{M_r(\text{Co})}{M_r(\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})},$$

где $m_{\text{зр.ф.}}$ – масса осадка после прокаливания, г; m_n – масса навески, г; F – гравиметрический фактор.

4.2.11. Определение меди в растворе

Выполнение определения:

- 1) взятие пробы анализируемого раствора;
- 2) приготовление раствора осадителя;
- 3) осаждение;
- 4) фильтрование и промывание осадка;
- 5) высушивание и прокаливание осадка;
- 6) взвешивание осадка, расчет содержания железа.

Реагенты: исследуемый образец раствора; 8-оксихинолин $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$, 2 %-ный этанольный раствор; уксусная кислота CH_3COOH , ледяная.

Ход определения:

Взятие пробы. Берут в стакан на 200 – 250 мл пипеткой пробу раствора, содержащего 30 – 50 мг меди, добавляют 70 – 100 мл воды.

Приготовление раствора осадителя. Для осаждения используется 2 %-ный этанольный раствор 8-оксихинолина, который готовится растворением навески в этиловом спирте.

Осаждение. К раствору добавляют 3 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 10 – 20 мл ледяной уксусной кислоты. Нагревают раствор до 50 – 60°C, после чего добавляют по каплям 2 %-ный этанольный раствор 8-оксихинолина в избытке. Смесь нагревают до 80 – 90°C.

Фильтрация и промывание осадка. Горячий раствор фильтруют через фильтрующий тигель, промывают сначала горячей, затем холодной водой.

Высушивание и прокаливание осадка. Осадок высушивают при температуре 110°C. Гравиметрической формой является оксихинолилат меди $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$.

Взвешивание осадка, расчет содержания меди. Расчет ведут по формулам

$$C_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{сп.ф.}}(\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2) \cdot F}{V_p} \cdot 100\% ,$$
$$F = \frac{M_r(\text{Cu})}{M_r(\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2)} ,$$

где $m_{\text{сп.ф.}}$ – масса осадка после прокаливания, г; V_p – объем раствора, л; F – гравиметрический фактор.

4.2.12. Определение меди в гальваническом растворе

Выполнение определения:

- 1) взятие пробы гальванического раствора;
- 2) приготовление раствора осадителя;
- 3) осаждение;
- 4) фильтрация и промывание осадка;
- 5) высушивание и прокаливание осадка;
- 6) взвешивание осадка, расчет содержания железа.

Реагенты: исследуемый образец гальванического раствора; тиомочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, 0,5 моль/л раствор; гидроксид натрия NaOH, 0,5 моль/л раствор.

Ход определения:

Взятие пробы. Берут в стакан на 200 – 250 мл пипеткой 1 – 5 мл гальванического раствора с содержанием меди 20 – 50 г/л, добавляют 70 – 100 мл воды.

Приготовление раствора осадителя. Для осаждения используется 0,5 моль/л раствор тиомочевины, который готовится растворением навески в дистиллированной воде.

Осаждение. К холодному анализируемому раствору добавляют 20 – 30 мл 0,5 моль/л раствора тиомочевины. При сильном перешивании по каплям добавляют 20 мл 0,5 моль/л

раствора гидроксида натрия и оставляют при интенсивном перемешивании на 5 мин. Для образования CuS осадок нагревают до кипения.

Фильтрование и промывание осадка. Горячий раствор фильтруют через фильтрующий тигель, промывают водой.

Высушивание и прокаливание осадка. Осадок высушивают при температуре 110°C. Гравиметрической формой является CuS.

Взвешивание осадка, расчет содержания меди. Расчет ведут по формулам

$$C_{Cu} = \frac{m_{зр.ф.}(CuS) \cdot F}{V_p} \cdot 100\% , \quad F = \frac{M_r(Cu)}{M_r(CuS)} ,$$

где $m_{зр.ф.}$ – масса осадка после прокаливания, г; V_p – объем раствора, л; F – гравиметрический фактор.

4.2.13. Определение калия в шамоте

Шамот – огнеупорная глина, каолин, обожженная до потери пластичности, удаления химически связанной воды и доведенная до некоторой степени спекания. В практике художественной керамики шамотом часто называют пластичную массу на основе глин разного состава с добавлением 30 – 40 % собственно шамотной крошки, а также готовые обожженные изделия из этой массы.

Выполнение определения:

- 1) взятие навески и ее растворение;
- 2) приготовление раствора осадителя;
- 3) осаждение;
- 4) фильтрование и промывание осадка;
- 5) высушивание и прокаливание осадка;
- 6) взвешивание осадка, расчет содержания железа.

Реагенты: исследуемый образец шамота; хлорид аммония NH_4Cl , твердый; карбонат кальция $CaCO_3$, твердый; тетрафенилборат натрия $Na[B(C_6H_5)_4]$, 3 %-ный водный раствор.

Ход определения:

Взятие пробы. Берут пробу тонко растертого шамота, прокаливают ее с 8 – 10-кратным количеством хлорида аммония и карбоната кальция (1:8) в платиновой чашке. После

улетучивания хлорида аммония остаток переводят в стакан вместимостью 250 мл, разбавляют до 60 мл водой, кипятят 30 мин, упаривают содержимое до 40 мл. Смесь фильтруют через фильтр с белой лентой. Фильтрат собирают в мерную колбу на 100,0 мл и разбавляют водой до метки.

Приготовление раствора осадителя. Для осаждения используется 3 %-ный водный раствор тетрафенилбората натрия, который готовится растворением навески в воде.

Осаждение. Берут аликвотную часть полученного раствора, имеющего рН от 3 до 6, нагревают до 50 – 60°C, добавляют полуторный избыток 3 %-ного раствора тетрафенилбората натрия.

Фильтрование и промывание осадка. После охлаждения осадок фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель, промывают сначала раствором осадителя, затем холодной водой.

Высушивание и прокаливание осадка. Осадок высушивают при температуре 105 – 130°C. Гравиметрической формой является тетрафенилборат калия $K[B(C_6H_5)_4]$.

Взвешивание осадка, расчет содержания калия. Расчет ведут по формулам

$$\omega_K = \frac{m_{гр.ф.}(K[B(C_6H_5)_4]) \cdot F}{m_n} \cdot 100\%,$$
$$F = \frac{M_r(K)}{M_r(K[B(C_6H_5)_4])},$$

где $m_{гр.ф.}$ – масса осадка после прокаливания, г; m_n – масса навески, г; F – гравиметрический фактор.

4.2.14. Определение силикатов в жидком стекле

Жидкое стекло является одним из общедоступных материалов, которые широко применяются в различных областях строительства. Главная особенность этого состава – способность создавать надежный гидроизоляционный слой. Кроме этого, жидкое стекло способно повышать прочность бетона и уровень его влагостойкости, ускорять процесс его затвердевания. Жидкое стекло представляет собой водный

щелочной раствор силикатов натрия или калия. Метод определения силикатов основан на разложении жидкого стекла растворением в горячей воде, обезвоживании кремниевой кислоты в солянокислой среде, выделении и прокаливании осадка.

Выполнение определения:

- 1) взятие навески и ее растворение;
- 2) приготовление раствора осадителя;
- 3) осаждение;
- 4) фильтрование и промывание осадка;
- 5) высушивание и прокаливание осадка;
- 6) взвешивание осадка, расчет содержания железа.

Реагенты: исследуемый образец жидкого стекла; хлороводородная кислота HCl , 1:1 раствор; индикатор метиловый оранжевый, 1 %-ный водный раствор; нитрат серебра AgNO_3 , 1 %-ный раствор.

Ход определения:

Взятие навески. Навеску пробы жидкого стекла (которое представляет собой густую жидкость желтого или серого цвета) 1,5 – 2,0 г взвешивают на часовом стекле и переносят количественно в фарфоровую чашку при помощи горячей воды.

Приготовление раствора осадителя. Для осаждения используется раствор хлороводородной кислоты (1:1), который готовят смешиванием равных объемов концентрированного раствора соляной кислоты и дистиллированной воды.

Осаждение. В полученный раствор объемом 100 – 120 мл добавляют при помешивании стеклянной палочкой 2 – 3 капли метилового оранжевого и хлороводородную кислоту до покраснения раствора и избыток 3 – 4 мл. Чашку помещают на кипящую водяную баню и выпаривают при помешивании почти досуха. Образовавшийся твердый остаток солей осторожно растирают стеклянной палочкой до порошкообразного состояния. Нагревают на водяной бане до полного исчезновения запаха хлороводорода (проба смоченной лакмусовой бумагой). Для более полного обезвоживания кремниевой кислоты чашку держат на водяной бане еще 2 ч.

Высушенный и охлажденный осадок смачивают 3 – 4 мл раствора хлороводородной кислоты и, прикрыв чашку часовым

стеклом, выдерживают 15 – 20 мин и приливают в чашку 70 – 75 мл горячей воды. Раствор вместе с осадком перемешивают стеклянной палочкой, дают осадку в чашке раствориться (не более 10 мин).

Фильтрование и промывание осадка. Затем жидкость декантируют на фильтр «белая лента». Осадок промывают три-четыре раза декантацией небольшими порциями горячей воды, переносят его на фильтр и продолжают промывание до полного удаления в промывных водах хлорид-ионов (проба с нитратом серебра).

Высушивание и прокаливание осадка. Фильтр с осадком помещают в доведенный до постоянной массы фарфоровый или платиновый тигель, высушивают на плитке, озоляют на пламени спиртовки и прокаливают в муфельной печи при температуре 800 – 900°C.

Взвешивание осадка, расчет содержания силикатов. Осадок прокаливают в муфельной печи в течение 90 мин. Достают тигель из печи при помощи щипцов, помещают в эксикатор, охлаждают 25 мин и взвешивают. Повторяют прокаливание (30 – 40 мин), снова охлаждают и взвешивают. Эти операции повторяют необходимое количество раз до получения постоянной массы тигля с осадком.

Расчет ведут по формулам

$$\omega_{SiO_3^{2-}} = \frac{m_{зп.ф.}(SiO_2) \cdot F}{m_n} \cdot 100\%, \quad F = \frac{M_r(SiO_3^{2-})}{M_r(SiO_2)},$$

где $m_{зп.ф.}$ – масса осадка после прокаливания, г; m_n – масса навески, г; F – гравиметрический фактор.

4.2.15. Определение фосфатов в его минералах

95 % всего фосфора земной коры связано с кальцием и представлено минералом апатитом – кальциевой солью ортофосфорной кислоты, содержащей фтор или хлор. Иногда галоген частично замещен гидроксильной группой или карбонат-ионом. Кальций может быть частично замещен марганцем, железом (II), магнием.

Апатит легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах: хлороводородной, азотной. Обычным методом

анализа является разложение навески кислотами, отделение не растворимого в кислотах остатка и аналитическое определение фосфата в полученном растворе. Разложение обычно ведут 10 %-ными растворами HNO_3 или HCl .

Выполнение определения:

- 1) взятие навески и ее растворение;
- 2) приготовление раствора осадителя;
- 3) осаждение;
- 4) фильтрование и промывание осадка;
- 5) высушивание и прокаливание осадка;
- 6) взвешивание осадка, расчет содержания фосфора.

Реагенты: исследуемый образец фосфоросодержащей породы; азотная кислота HNO_3 , 25 %-ный раствор, 10 %-ный раствор; нитрат аммония NH_4NO_3 , 30 %-ный раствор, 5 %-ный раствор; молибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 3 %-ный раствор; аммиак NH_3 , 10 %-ный раствор.

Ход определения:

Растворение навески. Навеску тонкоизмельченной породы (0,5 – 1 г) помещают в стакан емкостью 250 мл, смачивают несколькими каплями воды и приливают 25 – 30 мл 10 %-ного раствора HNO_3 . Нагревают на плитке в течение 5 – 7 мин. Отфильтровывают от нерастворимого в кислотах остатка через фильтр с синей лентой в мерную колбу на 250,0 мл.

Приготовление раствора осадителя. Для осаждения используется 3 %-ный нагретый раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Осадитель используется в виде нейтрального раствора, но в процессе осаждения требуется использование азотной кислоты.

Осаждение. Берут аликвоту 50,0 мл полученного раствора фосфата в стакан на 300 – 400 мл. Добавляют 30 мл 30 %-ного раствора нитрата аммония и 10 – 15 мл 25 %-ного раствора азотной кислоты. Нагревают раствор почти до кипения и при постоянном перемешивании вливают тонкой струей раствор молибдата аммония, тоже нагретый почти до кипения. Сразу же выделяется желтый осадок фосфоромолибдата аммония. Раствор сильно перемешивают и оставляют на водяной бане до полного просветления надосадочного раствора.

Фильтрация и промывание осадка. Прозрачный раствор фильтруют через стеклянный фильтр (Шотта), осадок промывают 2 – 3 раза декантацией 5 %-ным раствором NH_4NO_3 в 4 %-ном растворе HNO_3 . Затем осадок растворяют в 10 %-ном растворе аммиака. Прибавляют 20 мл 30 %-ного раствора NH_4NO_3 , 2 – 3 мл 3 %-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, нагревают, и, прибавляя по каплям азотную кислоту, вновь осаждают фосфомолибдат аммония. Фильтруют осадок через фильтрующий тигель, промывают 4 %-ным раствором азотной кислоты.

Высушивание и прокаливание осадка. Осадок высушивали в сушильном шкафу при температуре 150°C .

Взвешивание осадка, расчет содержания фосфора. Содержание фосфора в породах обычно представляют в виде содержания оксида фосфора (V):

$$\omega_{P_2O_5} = \frac{m_{\text{гр.ф.}} \cdot ((\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]) \cdot F}{m_n} \cdot 100\% ,$$

$$F = \frac{M_r(\text{P}_2\text{O}_5)}{2 \cdot M_r((\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6])} .$$

4.3. Вопросы для семинара

1. Сущность гравиметрического метода анализа. Этапы гравиметрического определения. Сущность методов отгонки (прямого и косвенного) и метода осаждения.

2. Выбор осадителя. Условие практически полного осаждения. Расчет необходимого количества осадителя. Необходимость применения избытка осадителя. Влияние свойств осадителя на величину его избытка.

3. Свойства осадка, определяющие его пригодность в качестве осаждаемой формы. Основные требования, предъявляемые к осаждаемой и гравиметрической формам. Расчет содержания определяемого вещества. Гравиметрический фактор.

4. Процесс образования осадка. Влияние соотношения скоростей процессов агрегации и ориентации на структуру осадка. Относительное пересыщение раствора.

5. Коллоидное состояние. Образование коллоидных частиц. Процесс пептизации. Схема строения коллоидной частицы на примере гидроксида железа (III).

6. Загрязнение осадков. Отличие соосаждения от совместного и последующего осаждения.

7. Адсорбция ионов на поверхности осадка, ее причины; факторы, влияющие на величину адсорбированных примесей; правила, определяющие порядок адсорбции ионов (правила Панета – Фаянса – Гана).

8. Оклюзия, виды окклюзии; окклюдируемые примеси. Влияние скорости добавления осадителя на количество окклюдируемых осадком примесей. Удаление окклюдируемых осадком примесей. Что такое «переосаждение»?

9. Изоморфизм. Условия изоморфного замещения пары ионов в кристаллической решетке, примеры. Правило Хлопина. При каких значениях коэффициента распределения фаза макрокомпонента будет обогащаться микрокомпонентом?

10. Условия аналитического выделения кристаллических и аморфных осадков. Роль разбавления, перемешивания, регулирования температуры, скорости добавления осадителя при выделении кристаллических и аморфных осадков.

11. Фильтрация осадков. Выбор фильтра. Промывание осадков: цели и приемы промывания. Расчет необходимого и достаточного числа промываний осадка. Зависимость концентрации примесей в осадке от числа промываний осадка. Выбор промывной жидкости для промывания кристаллических и аморфных осадков.

12. Наиболее эффективные приемы очистки осадков от примесей.

ГЛАВА 5. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Титриметрический (объемный) анализ является методом количественного химического анализа, основанным на измерении объема раствора реактива известной концентрации, затраченного на реакцию с определяемым компонентом.

Раствор реактива, имеющий точно известную концентрацию, называется **титрованным** или **стандартным раствором**. Для измерения объема израсходованного раствора применяют бюретки. Титрованный раствор добавляют к раствору анализируемого вещества до тех пор, пока количество прибавленного реактива не станет эквивалентным количеству реагирующего с ним определяемого компонента. Этот процесс называется **титрованием**.

Момент титрования, когда достигнуто эквивалентное соотношение реагирующих между собою веществ, называется **точкой эквивалентности (ТЭ)**. Эквивалентную точку чаще всего устанавливают или с помощью индикаторов, или с помощью специальных приборов. **Индикаторы** – вещества, обладающие способностью вблизи точки эквивалентности резко изменять окраску титруемого раствора. Момент, при котором происходит изменение окраски раствора, называется **точкой конца титрования**. Эта точка не всегда совпадает с точкой эквивалентности. Поэтому рекомендуется выбирать такой индикатор, чтобы разность между точкой эквивалентности и точкой конца титрования была наименьшей. Эта разность называется **ошибкой титрования**.

Титриметрический анализ выполняется быстро, его можно автоматизировать, а также использовать для определения достаточно малых содержаний аналита, применяя чувствительные инструментальные методы индикации точки завершения титриметрической реакции, например посредством измерения рН.

По типу применяемых реакций титриметрический анализ разделяется на:

- метод кислотно-основного титрования;
- метод хелатометрического титрования;

• метод окислительно-восстановительного титрования (перманганатометрия, йодометрия, хроматометрия, броматометрия и др.);

• метод осадительного титрования (аргентометрия, меркурометрия и др.).

5.1. Способы выражения концентрации растворов

Концентрацией раствора называют количество вещества, содержащееся в единице объема раствора или растворителя.

Массовая доля показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 100 г раствора. Массовая доля растворенного вещества (ω) выражается в процентах и рассчитывается по формуле

$$\omega, \% = \frac{m_{p.v.}}{m_{p-pa}} \cdot 100\% .$$

Молярная концентрация – способ выражения концентрации раствора через количество *моль* растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора.

Моль – количество вещества, содержащее столько определенных условных частиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг (или в 12 г) углерода-12. Под условными частицами подразумевают молекулы, ионы, электроны, доли молекул или ионов. Количество вещества обозначают буквой *n* и записывают следующим образом: $n(\text{HCl}) = 1 \text{ моль}$; $n(\text{Fe}^{3+}) = 0,1 \text{ моль}$; $n(\frac{1}{6} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1 \text{ моль}$.

Молярная масса (*M*) вещества А – масса 1 *моль* данного вещества, выраженная в г/*моль*, она равна отношению массы вещества (*m*, г) к его количеству (*n*, *моль*):

$$M(A) = \frac{m(A)}{n(A)} .$$

Например, $M(\text{HCl}) = 36,532 \text{ г/моль}$; $M(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = 31,610 \text{ г/моль}$; $M(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 67,007 \text{ г/моль}$.

Молярная концентрация вещества А выражается отношением количества вещества А (в *моль*) к объему V раствора (в л):

$$C(A) = \frac{n(A)}{V} = \frac{m(A)}{M(A) \cdot V}.$$

Молярный раствор – это раствор, содержащий 1 *моль* растворенного вещества в 1 л раствора. Растворы с содержанием 0,1, 0,01 и 0,001 *моль/л* растворенного вещества называются соответственно деци-, санти- и миллимолярными.

Молярная концентрация эквивалентов выражается количеством *моль-эквивалентов*, содержащихся в 1 л раствора.

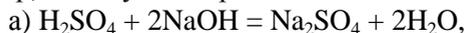
Эквивалент в кислотно-основных реакциях – условная частица, которая может присоединять, вытеснять или любым другим способом взаимодействовать с одним атомом (ионом) водорода или другого одновалентного элемента.

Эквивалент в окислительно-восстановительных реакциях – условная частица, которая может присоединять или отдавать один электрон.

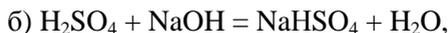
Число, обозначающее, какая доля условной частицы вещества А эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции, либо одному электрону в окислительно-восстановительном процессе, называется **фактором эквивалентности** $f_{\text{эkv}}(A)$. Молярная масса эквивалента вещества А ($M_{\text{эkv}}$) – масса одного *моль* эквивалентов этого вещества, равная произведению его фактора эквивалентности на молярную массу:

$$M_{\text{эkv}}(A) = f_{\text{эkv}}(A) \cdot M(A).$$

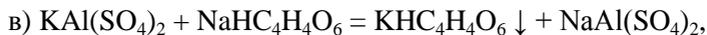
Например, в следующих реакциях:



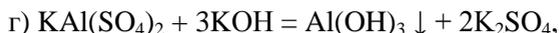
$$f_{\text{эkv}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}; M_{\text{эkv}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} M(\text{H}_2\text{SO}_4);$$



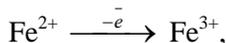
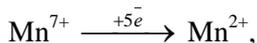
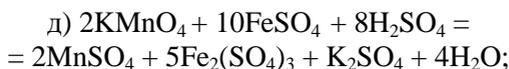
$$f_{\text{эkv}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1; M_{\text{эkv}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4);$$



$$f_{\text{экв}}(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2) = 1; M_{\text{экв}}(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2) = M(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2);$$

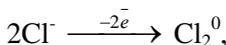
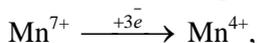
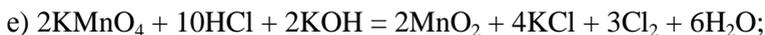


$$f_{\text{экв}}(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2) = \frac{1}{3}; M_{\text{экв}}(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2) = \frac{1}{3} M(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2);$$



$$f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5}; M_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} M(\text{KMnO}_4);$$

$$f_{\text{экв}}(\text{FeSO}_4) = 1; M_{\text{экв}}(\text{FeSO}_4) = M(\text{FeSO}_4);$$



$$f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{3}; M_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{3} M(\text{KMnO}_4);$$

$$f_{\text{экв}}(\text{HCl}) = 1; M_{\text{экв}}(\text{HCl}) = M(\text{HCl}).$$

Как видно, значения $M_{\text{экв}}(A)$ и $f_{\text{экв}}(A)$ зависят от того, как именно протекает та или иная реакция.

Молярная концентрация эквивалентов вещества A находится по формулам

$$C(f_{\text{экв}} A) = \frac{m(A)}{M_{\text{экв}}(A) \cdot V}, \quad C(f_{\text{экв}} A) = \frac{C(A)}{f_{\text{экв}}(A)}.$$

Тип по рабочему раствору (T_A) – число граммов рабочего раствора, содержащееся в 1 мл его раствора.

Если на этикетке склянки с раствором имеется надпись « $T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,004912 \text{ г/мл}$ », то это обозначает, что в склянке находится раствор серной кислоты, в каждом миллилитре которого содержится $0,004912 \text{ г H}_2\text{SO}_4$.

Произведение значения титра по рабочему веществу на его объем (в *мл*), израсходованный на титрование анализируемого раствора, показывает, сколько граммов рабочего вещества вступило в реакцию с определяемым веществом. Отсюда легко вычислить и массу определяемого вещества, содержавшегося в титруемом растворе.

$$m_{H_2SO_4} = V_{H_2SO_4} \cdot T_{H_2SO_4}.$$

Титр рабочего раствора связан с его молярной концентрацией эквивалентов:

$$T_A = \frac{C(f_{экр} A) \cdot M_{экр}(A)}{1000}.$$

Титр по определяемому веществу ($T_{A/B}$) – количество определяемого вещества (в *г*), эквивалентное количеству рабочего вещества (*г*), содержащемуся в 1 *мл* рабочего раствора или, что означает то же самое, количество определяемого вещества, оттитровываемое 1 *мл* рабочего раствора.

Если на этикетке склянки с раствором имеется надпись « $T_{H_2SO_4/NaOH} = 0,004006 \text{ г/мл}$ », то это обозначает, что в склянке находится раствор серной кислоты, каждым миллилитром которого можно оттитровать 0,004006 *г* NaOH.

Титр по определяемому веществу связан с молярной концентрацией эквивалентов рабочего раствора следующим образом:

$$T_{A/B} = \frac{C(f_{экр} A) \cdot M_{экр}(B)}{1000}.$$

5.2. Расчеты в титриметрическом методе анализа

Титриметрический метод анализа – метод, основанный на измерении количества реагента, затраченного на реакцию с определяемым компонентом. При выполнении анализа к точно измеренному объему анализируемого образца постепенно прибавляют раствор реагента до тех пор, пока не будет достигнуто эквивалентное отношение реагирующих веществ, т.е. пока количество моль эквивалента добавленного реагента R

– $n[f_{\text{экв}}(R)]$ не станет равным количеству моль определяемого компонента X – $n[f_{\text{экв}}(X)]$. Таким образом, условие эквивалентности можно записать следующим образом: $n[f_{\text{экв}}(R)] = n[f_{\text{экв}}(X)]$. Согласно закону эквивалентности растворы одинаковой концентрации эквивалентов взаимодействуют в равных объемах, т.е.

$$C(f_{\text{экв}} R) \cdot V_R = C(f_{\text{экв}} X) \cdot V_X.$$

Пример 8. Рассчитать молярную концентрацию раствора H_2SO_4 , если на титрование 20,00 мл этого раствора израсходовали 22,35 мл раствора $NaOH$ 0,1020 молярной концентрации эквивалентов.

Решение. По закону эквивалентности:

$$C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) \cdot V_{H_2SO_4} = C(NaOH) \cdot V_{NaOH}.$$

Находим сначала молярную концентрацию эквивалентов серной кислоты:

$$\begin{aligned} C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) &= \frac{C(NaOH) \cdot V_{NaOH}}{V_{H_2SO_4}} = \\ &= \frac{0,1020 \cdot 22,35}{20,00} = 0,1140 \text{ моль – экв / л.} \end{aligned}$$

Теперь можно найти молярную концентрацию раствора серной кислоты:

$$\begin{aligned} C(H_2SO_4) &= C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) \cdot f_{\text{экв}}(H_2SO_4) = \\ &= 0,1140 \cdot \frac{1}{2} = 0,05700 \text{ моль / л.} \end{aligned}$$

Содержание растворенного вещества (m) в граммах вычисляют по формуле

$$m(A) = V_A \cdot C(f_{\text{экв}} A) \cdot M_{\text{экв}}(A) \cdot 10^{-3}.$$

При титровании раствора определяемого вещества B рабочим раствором A массу вещества B рассчитывают по формуле

$$m(B) = V_A \cdot C(f_{\text{экв}} A) \cdot M_{\text{экв}}(B) \cdot 10^{-3}.$$

При вычислении процентного содержания (массовой доли) вещества В в навеске образца массой (m_n) выражение приобретает следующий вид:

$$\omega_B = \frac{m(B)}{m_n} \cdot 100\% = \frac{V_A \cdot C(f_{\text{экв}} A) \cdot M_{\text{экв}}(B) \cdot 10^{-3}}{m_n} \cdot 100\%.$$

5.3. Приготовление и стандартизация рабочих растворов

Поскольку в титриметрическом анализе содержание определяемого вещества рассчитывают по объему титрованного раствора, израсходованного на титрование, от тщательности приготовления последнего зависит успех анализа. Концентрация титрованного раствора (его титр) должна быть определена очень точно.

В титриметрическом анализе пользуются титрованными растворами: первичными и вторичными стандартами.

Первичные стандарты должны удовлетворять ряду требований:

- быть химически чистыми (содержание примесей не должно превышать 0,02 %);
- иметь определенный состав и не изменять его на воздухе (вещество не должно поглощать влагу, кислород, углекислый газ из воздуха);
- вещество должно быть легкодоступным и недорогим;
- иметь достаточно большую эквивалентную массу;
- хорошо растворяться в воде или органическом растворителе.

В тех случаях, когда вещество, применяемое для приготовления раствора, строго соответствует химической формуле и является химически чистым, навеску этого вещества можно рассчитать в соответствии с заданным титром раствора и отвесить его на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

Навеску для приготовления раствора рассчитывают по формуле

$$m_n(A) = V \cdot C(f_{\text{экв}} A) \cdot M_{\text{экв}}(A).$$

Взвешенное вещество помещают в откалиброванную мерную колбу, растворяют в воде или другом подходящем растворителе, доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают. Приготовление растворов известной концентрации требует соблюдения очень точных приемов работы и большого опыта.

Для приготовления титрованных растворов, особенно в заводских лабораториях, широко применяют **фиксаналы**. Фиксаналы представляют собой запаянные стеклянные ампулы, содержащие точно определенное количество вещества в сухом виде или в виде раствора. Исходные вещества, содержащиеся в фиксанале, соответствуют препаратам квалификации «хч» или «чда». Их изготавливают в специальных лабораториях или на химических заводах. Чаще всего в ампулах содержится такое количество вещества, которое необходимо для приготовления 1,0 л 0,100 моль-экв/л раствора. Большая часть фиксаналов, особенно в сухом виде, хорошо сохраняется. Обычно ампулы одного наименования упаковывают в картонную коробку по 10 штук. В каждую коробку вкладывается инструкция с описанием правил пользования.

Для приготовления заданного титрованного раствора из фиксанала ампулу (предварительно вымытую снаружи) разбивают над специальной или обычной воронкой, снабженной пробивным устройством (рис. 58), содержимое ее количественно переводят в мерную колбу и доводят объем водой до метки. Для того чтобы вскрыть ампулу, воронку вставляют в горло мерной колбы. В узкую часть воронки опускают стеклянный шип острием кверху. Ампуле со стандарт-титром дают осторожно упасть в цилиндрическую расширенную часть воронки, при этом углубление дна ампулы пробивается острием стеклянного шипа. После этого ампулу несколько приподнимают в воронке и стеклянной палочкой пробивают отверстие сбоку. Затем в отверстие вводят загнутый вверх кончик промывалки и все содержимое ампулы тщательно смывают в колбу. После споласкивания ампулы (как внутри, так

и снаружи) и воронки колбу заполняют водой до метки и тщательно перемешивают.



Рис. 58. Приготовление раствора из фиксаля

К использованию растворов фиксалялов нужно относиться с большой осторожностью и не забывать, что для приготовления их необходимо применять мерную посуду.

В тех случаях, когда вещество не может быть получено в чистом виде или когда оно отличается неустойчивостью (легко теряет кристаллизационную воду, подвергается действию углекислого газа из воздуха, вступает во взаимодействие с примесями, содержащимися в воде и т.д.), из него готовят растворы приблизительной концентрации (беря навеску на технических весах с точностью до 0,01 г). Затем их стандартизируют, т.е. устанавливают истинную концентрацию, либо по так называемым исходным веществам (первичным стандартам), либо по рабочим растворам с уже точно определенной концентрацией (вторичным стандартам). Проверяют концентрацию приготовленного раствора и выводят коэффициент поправки K :

$$C(f_{\text{экв}} A)_{\text{практ}} = K \cdot C(f_{\text{экв}} A)_{\text{теор}}$$

Коэффициент поправки K показывает:

1) на сколько нужно умножить число миллилитров данного раствора, чтобы получить число миллилитров раствора точно заданной концентрации;

2) на сколько нужно умножить титр раствора точно заданной концентрации, чтобы найти титр данного раствора;

3) на сколько нужно умножить заданную концентрацию раствора, чтобы найти его фактическую концентрацию.

Существуют два метода установки K поправки:

1. Метод отдельных навесок. Навеску $m_{см}$ исходного вещества, взятую на аналитических весах, и эквивалентную необходимому объему рабочего раствора, растворяют в произвольном объеме дистиллированной воды (70 – 100 мл), раствор оттитровывают рабочим раствором, K которого устанавливают:

$$m_{см} = V \cdot C(f_{экс} A) \cdot M_{экс} (см.) \cdot 10^{-3}.$$

Для предупреждения ошибок при титровании берут такие навески исходных веществ, чтобы на титрование расходовались примерно следующие объемы титрованного раствора:

V бюретки, мл	V титрованного раствора, мл
50	30 – 40
25	15 – 25
10	8 – 10

Рассчитывают K поправки:

$$K_A = \frac{V_{теор}}{V_{практ}} = \frac{m_{см}}{C(f_{экс} A) \cdot M_{экс} (см.) \cdot V_A}.$$

Определение осуществляют несколько раз, желательно с разными по величине навесками. Три значения коэффициента поправки, отличающиеся не более чем на 0,005, усредняют. Средний коэффициент должен быть в пределах $1,000 \pm 0,050$. Если коэффициент поправки выходит из указанных пределов, то раствор соответственно концентрируют или разбавляют.

Точность, с которой выполняют титрование, измерение объемов и последующие вычисления, должна соответствовать точности взвешивания.

2. Метод пипетирования. По точной навеске в мерной колбе объемом 200 – 250 мл готовят раствор исходного вещества, молярная концентрация эквивалента которого равна ожидаемой концентрации рабочего раствора. Возможно использование рабочего раствора с установленным

коэффициентом поправки. Переносят пипеткой в колбу для титрования аликвоту стандартного раствора (15 – 25 мл) и титруют рабочим раствором, для которого определяют коэффициент поправки. Титрование повторяют несколько раз. Три значения объема титранта, отличающиеся не более чем на 0,1 мл, усредняют:

$$K_A = \frac{V_{теор}}{V_{практ}} = \frac{V_{ст}}{V_A}$$

В ряде случаев поступают наоборот: берут аликвоту анализируемого раствора и титруют стандартным раствором.

При длительном хранении растворов периодически проверяют коэффициент поправки, учитывая сроки устойчивости растворов при хранении.

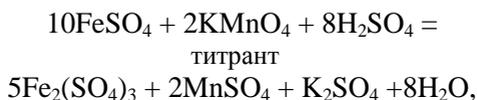
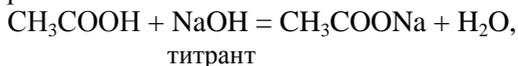
5.4. Способы титрования

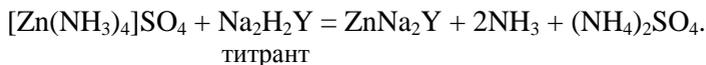
Существуют следующие способы титрования:

- прямое титрование;
- обратное титрование;
- титрование по способу вытеснения (метод титрования заместителя);
- косвенное титрование.

Прямое титрование – титрование раствора определяемого вещества непосредственно подходящим раствором титранта. Данный метод применяют в том случае, если реакция между X и R протекает быстро, стехиометрично, специфично, характеризуется высокой константой равновесия. Кроме этого, должна существовать возможность фиксирования ТЭ.

Например, определение CH_3COOH , FeSO_4 , Zn^{2+} можно проводить прямым способом:

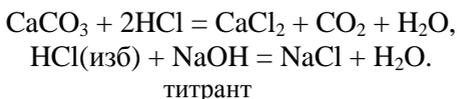
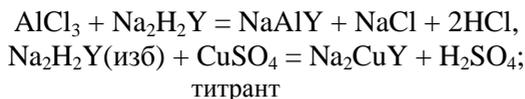




Обратное титрование применяют в тех случаях, когда реакция между X и R протекает недостаточно быстро, отсутствует подходящий индикатор или наблюдается нечеткий переход окраски индикатора, а также когда возможны потери определяемого компонента вследствие его летучести.

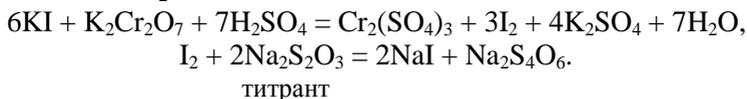
Обратное титрование заключается в добавлении к определяемому веществу избытка точно известного количества (и точно известной концентрации) стандартного раствора R, после этого оставшийся избыток этого стандартного раствора оттитровывается другим титрантом R'.

Например, определение Al^{3+} , CaCO_3 проводят обратным способом:



Титрование по методу вытеснения (титрование заместителя), используется тогда, когда определяемое вещество напрямую не взаимодействует с титрантом или реакция между определяемым веществом и титрантом протекает нестехиометрически. Титрование заместителя заключается в титровании не определяемого вещества, а эквивалентного ему количества заместителя X', получающегося в результате предварительно проведенной реакции между определяемым веществом и каким-либо вспомогательным реагентом.

Например, определение KI проводят способом титрования заместителя – I₂:



Косвенное титрование. Определяемое вещество непосредственно не взаимодействует с титрантом, но определяется косвенно в результате использования

стехиометрически протекаемой промежуточной реакции его с другим веществом, реагирующим с титрантом. Например, Ca^{2+} непосредственно не реагирует с KMnO_4 , т.е. прямое титрование невозможно. Но если осадить кальций в виде оксалата, осадок после промывания растворить в разбавленной серной кислоте, то стехиометрически связанную с кальцием щавелевую кислоту можно оттитровать раствором KMnO_4 и таким образом определить содержание кальция.

5.5. Техника выполнения титриметрического анализа

Перед началом работы бюретку необходимо 2 – 3 раза сполоснуть небольшими порциями рабочего раствора, который потом выливают в раковину. Перед началом титрования бюретку закрепляют в штативе строго вертикально и наполняют ее через воронку титрованным раствором выше нулевой отметки. Нужно проследить, чтобы вся бюретка целиком до самого кончика была заполнена раствором. В носике бюретки не должно быть пузырьков воздуха. Для удаления пузырьков воздуха из бюреток обычно дают вытечь части раствора сильной струей (для бюреток со стеклянным краном) или отгибают сверху стеклянную трубочку и выпускают некоторую часть жидкости. После этого наливают раствор выше нулевой отметки и выпускают жидкость до тех пор, пока мениск не коснется нулевой отметки. Перед началом титрования воронку, через которую заполнялась бюретка, необходимо убирать. За объемом вытекающего из бюретки светлого раствора следят по положению нижнего края мениска. Если титрование проводят окрашенным темным раствором, то деления отсчитывают по его верхнему краю. При отсчете делений глаз наблюдателя должен находиться на одном уровне с мениском. После окончания титрования нужно подождать 20 – 30 с, прежде чем производить отсчет объема раствора, вылитого из бюретки. Это делается для того, чтобы жидкость, оставшаяся на стенках бюретки, успела стечь. Перед каждым титрованием уровень раствора нужно доводить до нулевого положения, т.е. пользоваться всегда одной и той же частью бюретки.

Титрование проводят в конических колбах для титрования. Помещают в коническую колбу отмеренный объем

анализируемого раствора (при помощи пипетки), небольшое количество индикатора и начинают титрование. Колбу ставят на поверхность белого цвета, а бюретку располагают над горлышком колбы (рис. 59). Раствор перемешивают, вращая колбу правой рукой, а краном управляют левой рукой. Если вы правша, то колбу надо держать в левой руке, а затвор бюретки – в правой (рис. 60).

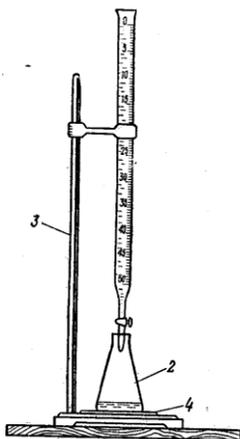


Рис. 59. Установка для титрования: 1 – бюретка с титрованным раствором; 2 – коническая колба с анализируемым раствором; 3 – штатив; 4 – лист белой бумаги под колбой



Рис. 60. Правильное выполнение титрования

Техника определения сводится к тому, что к определенному количеству раствора определяемого вещества постепенно прибавляют из бюретки стандартный раствор титранта до наступления точки эквивалентности. По израсходованному объему стандартного раствора титранта вычисляют содержание определяемого вещества. Момент эквивалентности устанавливается по большей части с помощью индикаторов.

В ходе титрования индикатор сначала изменяет окраску в непосредственной близости от места падения капли титранта, поскольку там создается его локальная избыточная концентрация. При перемешивании титрант равномерно распределяется по всему объему колбы и взаимодействует с титруемым веществом, поэтому исходная окраска индикатора быстро восстанавливается. По мере приближения к конечной точке это восстановление окраски протекает все медленнее, и раствор необходимо перемешивать все более тщательно. Окраска индикатора должна меняться от одной капли раствора. Если вы сомневаетесь в переходе окраски, то сначала замеряете примерный объем, а потом при повторном титровании замечаете уже точный объем. Перед конечной точкой титрование прекращают и смывают раствор со стенок колбы дистиллированной водой.

Как правило, титрование повторяют как минимум три раза. Предварительно можно выполнить ориентировочное титрование для приблизительной оценки требуемого объема титранта. Знание этой величины позволяет ускорить процесс последующего титрования.

5.6. Методики лабораторных работ

5.6.1. Метод кислотно-основного титрования

В основе метода лежит реакция кислотно-основного взаимодействия или реакции нейтрализации:



Методы нейтрализации позволяют с помощью титрованных растворов кислот и щелочей определять количественно соответственно основания и кислоты (с точки

зрения протолитической теории кислот и оснований Бренстеда – Лоури), реагирующие в стехиометрическом отношении.

Методы кислотно-основного титрования называют также методами нейтрализации: *алкалиметрией* (при титровании щелочами) и *ацидиметрией* (при титровании кислотами).

В качестве рабочего раствора кислоты используют хлороводородную, серную, азотную, хлорную кислоты. Чаще всего пользуются хлороводородной кислотой. Рабочими растворами щелочей могут служить растворы гидроксидов натрия, калия, бария, а также сильных органических оснований. Предпочтение отдается раствору гидроксида натрия, так как его легче, чем КОН, получить свободным от примесей карбонатов. Гидроксид бария свободен от примесей карбонатов, выпадающих в осадок в виде BaCO_3 , однако им нельзя титровать растворы, содержащие посторонние ионы, взаимодействующие с Ba(OH)_2 , кроме того, титр раствора при хранении изменяется вследствие взаимодействия с углекислым газом воздуха; а образующийся BaCO_3 загрязняет бюретки.

5.6.1.1. Приготовление раствора хлороводородной кислоты и определение его коэффициента поправки

Рабочий титрованный раствор кислоты нельзя приготовить непосредственным разбавлением до определенного объема отмеренного количества концентрированной хлороводородной кислоты. Обычно готовят приблизительно 0,1 моль/л раствор HCl , титр которого устанавливают по растворам исходных веществ. Первичными стандартами служат бура, безводный карбонат натрия, оксид ртути, йодат калия, оксалат натрия и др.

Выполнение определения:

- 1) расчет объема концентрированной хлороводородной кислоты;
- 2) приготовление раствора кислоты с приблизительной концентрацией;
- 3) определение K раствора HCl методом отдельных навесок.

Реагенты: хлороводородная кислота HCl , концентрированный раствор; тетраборат натрия, декагидрат

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, «ч.д.а.»; индикатор метиловый оранжевый, 0,1 %-ный раствор.

Ход анализа:

Расчет объема исходного раствора хлороводородной кислоты. Ареометром измеряют плотность исходного концентрированного раствора хлороводородной кислоты, по справочнику определяют массовую долю HCl .

Рассмотрим случай, когда $\rho_{\text{HCl}} = 1,139 \text{ г/см}^3$, что соответствует ≈ 28 %-ному раствору HCl , т.е. в 100 г такой кислоты содержится 28 г хлороводорода.

Рассчитаем массу хлороводорода, которая будет содержаться в 1 л 0,1 моль-экв/л раствора HCl (с учетом одной запасной цифры):

$$m(\text{HCl}) = V_{\text{HCl}} \cdot C(\text{HCl}) \cdot M_{\text{эке}}(\text{HCl}) = 1 \cdot 0,1 \cdot 36,46 \approx 3,6 \text{ г}.$$

Теперь можно рассчитать массу раствора хлороводородной кислоты с массовой долей 28 %:

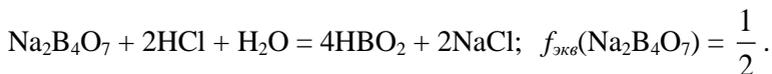
$$m_{p-pa}(\text{HCl}) = \frac{m_{\text{в-ва}}(\text{HCl}) \cdot 100\%}{\omega_{\text{HCl}}} = \frac{3,6 \cdot 100}{28} = 13 \text{ г}.$$

Зная плотность раствора, можно найти его объем:

$$V_{\text{HCl}} = \frac{m_{p-pa}(\text{HCl})}{\rho} = \frac{13}{1,139} = 11 \text{ мл}.$$

Приготовление раствора кислоты с приблизительной концентрацией. Рассчитанное количество 28 %-ного раствора хлороводородной кислоты отмеряют цилиндром и разбавляют до 1 л дистиллированной водой.

Определение К раствора HCl методом отдельных навесок. Коэффициент поправки устанавливают по буре ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) методом отдельных навесок. Преимущество данного исходного вещества заключается в высокой молярной массе эквивалента. Известно, что борная кислота слабая, и это дает более резкий переход в конце титрования. При взаимодействии буры с хлороводородной кислотой происходит реакция:



Учитывая, что бура декагидрат,

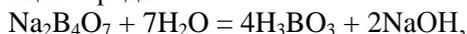
$$M_{\text{экс}}(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) =$$

$$= f_{\text{экс}}(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \cdot M_{\text{экс}}(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) =$$

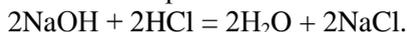
$$= \frac{1}{2} \cdot 381,42 = 190,71 \text{ г / моль - экв.}$$

Недостатком буры является то, что десятиводная соль при хранении постепенно теряет часть кристаллизационной воды, и состав такой выветрившейся соли не соответствует химической формуле. Поэтому ее подвергают перекристаллизации из воды.

Водный раствор буры благодаря гидролизу имеет щелочную реакцию среды:



поэтому его можно титровать кислотой:



В ходе титрования равновесие гидролиза тетрабората натрия смещается вправо и все новые количества щелочи поступают в раствор до тех пор, пока бура полностью не прореагирует.

Навеску буры, взятую на аналитических весах на часовом стекле или в ампуле, соответствующую 15 – 25 мл 0,1 моль/л раствора, количественно переносят в коническую колбу, растворяют в 50 мл теплой дистиллированной воды (так как в холодной воде бура растворяется медленно), охлаждают, добавляют 2 – 3 капли раствора индикатора метилового оранжевого и титруют до перехода окраски из желтой в оранжево-розовую. Определение повторяют три раза. Рассчитывают K_{HCl} , усредняют три значения, отличные не более, чем на 0,005:

$$K_{HCl} = \frac{V_{\text{теор}}}{V_{\text{практ}}} = \frac{m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)}{C(HCl) \cdot M_{\text{экс}}(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \cdot V_{HCl}},$$

$$\bar{K}_{HCl} = \frac{\sum_{i=1}^3 K_i(HCl)}{3}.$$

Для того чтобы облегчить наблюдение перехода окраски индикатора, можно титровать «со свидетелем». В качестве «свидетеля» берут немного раствора буры, доводя его водой до объема, одинакового с объемом испытуемого раствора в конце титрования. При пользовании таким «свидетелем» титрование ведут до появления в испытуемом растворе оранжевого оттенка, что легко видеть при сравнении с желтой окраской «свидетеля».

5.6.1.2. Определение содержания гидроксида натрия в растворе

Выполнение определения:

1) титрование исследуемого раствора стандартным раствором хлороводородной кислоты;

2) расчет граммowego содержания гидроксида в растворе или процентного содержания гидроксида натрия в твердом препарате.

Реагенты: исследуемый раствор гидроксида натрия (или твердый препарат); хлороводородная кислота HCl, стандартный 0,100 моль-экв/л раствор; индикатор метиловый оранжевый, 0,1 %-ный раствор.

Ход анализа:

Титрование исследуемого раствора стандартным раствором хлороводородной кислоты. Исследуемый раствор получают в мерную колбу, разбавляют до метки водой, перемешивают. Аликвотную часть задачи отбирают в коническую колбу, добавляют 2 – 3 капли индикатора метилового оранжевого и титруют рабочим раствором HCl до перехода окраски из желтой в оранжевую.

Титрование повторяют несколько раз, усредняют три приемлемых результата (три значения объема титранта, отличающихся не более, чем на 0,1 мл).

Если определяют процентное содержание гидроксида натрия в твердом препарате, то берут навеску твердого вещества, переносят ее в мерную колбу через стеклянную воронку, смывают частички препарата дистиллированной водой, воронку убирают, добавляют в колбу воды до 2/3 от общего объема колбы. Растворяют гидроксид натрия при

перемешивании. Доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой.

Берут аликвотную часть полученного раствора в коническую колбу, добавляют 2 – 3 капли индикатора метилового оранжевого и титруют рабочим раствором HCl до перехода окраски из желтой в оранжевую.

Расчет граммowego содержания гидроксида в растворе. Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более, чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Содержание NaOH рассчитывают по формуле

$$m(\text{NaOH}) = C(\text{HCl}) \cdot \bar{V}_{\text{HCl}} \cdot K_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{экв}}(\text{NaOH}) \cdot P \cdot 10^{-3},$$

где P – разбавление, $P = \frac{V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{пипетки}}}$.

Расчет процентного содержания гидроксида натрия в твердом препарате. Процентное содержание гидроксида натрия в анализируемом твердом объекте рассчитывают по формуле

$$\omega_{\text{NaOH}} = \frac{m(\text{NaOH})}{m_n} \cdot 100\% =$$

$$\frac{C(\text{HCl}) \cdot \bar{V}_{\text{HCl}} \cdot K_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{экв}}(\text{NaOH}) \cdot P \cdot 10^{-3}}{m_n} \cdot 100\%.$$

5.6.1.3. Приготовление раствора гидроксида натрия и определение его коэффициента поправки

Гидроксид натрия не обладает свойствами первичного стандарта. Приготовление растворов из твердого гидроксида натрия всегда связано с некоторыми трудностями. Поверхность его всегда покрыта слоем карбоната натрия Na_2CO_3 , присутствие которого в растворе искажает результаты титрования (особенно в присутствии индикатора фенолфталеина). Переход окраски индикатора становится менее четким. Кроме того, при использовании фенолфталеина в качестве индикатора титрование раствором NaOH, содержащим карбонат, приводит к систематической погрешности, поскольку

в этих условиях ионы CO_3^{2-} титруются только до HCO_3^- (поэтому NaOH предпочитают титровать с метиловым оранжевым: при этом ионы CO_3^{2-} титруются до CO_2). Иными словами, кажущаяся молярная концентрация раствора щелочи увеличивается из-за того, что образующиеся ионы HCO_3^- также способны титроваться. Кроме того, поглощая влагу и углекислый газ, гидроксид натрия меняет свою массу на воздухе.

Для приготовления рабочего раствора, не содержащего примесей карбонатов, используют несколько способов. Первый основан на нерастворимости карбоната натрия в концентрированном растворе гидроксида натрия. Готовят $\approx 50\%$ -ный раствор гидроксида натрия; после отстаивания карбоната осторожно отбирают аликвоту раствора и разбавляют водой до получения приблизительно $0,1$ моль/л раствора.

По второму способу готовят приблизительно 1 моль/л раствор NaOH и прибавляют к нему Ca(OH)_2 или свежепрокаленный CaO , либо несколько миллилитров 1 моль/л раствора BaCl_2 . Раствор взбалтывают и отстаивают выпавшие карбонаты. Гидроксид кальция мало растворим в воде, а в присутствии избытка гидроксида натрия, растворимость Ca(OH)_2 еще более уменьшается. Таким образом, после взбалтывания и отстаивания раствор содержит чистый гидроксид натрия, а на дне находятся избыток гидроксида кальция и образовавшийся карбонат кальция. Раствор сливают и разбавляют до $0,1$ молярной концентрации эквивалентов. Рабочий раствор NaOH готовят на дистиллированной воде, свободной от CO_2 , для чего свежеперегнанную воду предварительно кипятят. Иногда раствор гидроксида натрия, не содержащий даже следов карбонатов, готовят из металлического натрия, подвергая его действию паров воды в закрытом сосуде, или сначала растворяют его в безводном спирте, а затем раствор разбавляют водой, не содержащей CO_2 .

Рабочие растворы щелочи при хранении следует защищать от доступа углекислого газа из воздуха, поэтому склянки закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой. Концентрацию рабочего раствора NaOH устанавливают либо по вторичному стандарту – титрованному рабочему раствору HCl ,

либо по первичным стандартам (щавелевой, янтарной, бензойной кислотам, гидрофталату калия и др.).

Выполнение определения:

- 1) определение K раствора NaOH по раствору HCl методом пипетирования;
- 2) определение K раствора NaOH по щавелевой кислоте методом пипетирования;
- 3) расчет коэффициента поправки раствора NaOH.

Реагенты: гидроксид натрия, NaOH, раствор с приблизительной концентрацией 0,1 моль-экв/л; хлороводородная кислота HCl, стандартный 0,100 моль-экв/л раствор; щавелевая кислота, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, «ч.д.а.»; индикатор метиловый оранжевый, 0,1 %-ный раствор; индикатор фенолфталеин, 1 %-ный водно-спиртовой раствор.

Ход анализа:

Определение K раствора NaOH по раствору HCl методом пипетирования. В коническую колбу помещают 15,0 – 25,0 мл титрованного рабочего раствора хлороводородной кислоты 0,100 молярной концентрации эквивалентов, добавляют 2 – 3 капли метилового оранжевого и титруют рабочим раствором NaOH до перехода окраски из красной в желтую. Титрование повторяют три раза, усредняют три значения объема титранта, отличные не больше, чем на 0,1 мл, и рассчитывают K_{NaOH} :

$$K_{NaOH} = \frac{V_{теор}}{V_{практ}} = \frac{V_{HCl} \cdot K_{HCl}}{V_{NaOH}}$$

Определение K раствора NaOH по щавелевой кислоте методом пипетирования. Концентрацию NaOH устанавливают по перекристаллизованной щавелевой кислоте. Препарат необходимо перекристаллизовывать, так как он содержит две молекулы воды, которые частично выветриваются при хранении. Кроме того, пользуются свежеприготовленным раствором щавелевой кислоты, так как концентрация последнего уменьшается с течением времени.

Между щавелевой кислотой и гидроксидом натрия протекает следующая реакция:



$$f_{\text{эkv}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2};$$

$$M_{\text{эkv}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = f_{\text{эkv}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot M_{\text{эkv}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \\ \frac{1}{2} \cdot 126,07 = 63,035 \text{ г / моль-экв.}$$

Устанавливают коэффициент поправки методом пипетирования. С этой целью в мерной колбе емкостью 200,0 – 250,0 мл готовят по точной навеске 0,100 моль-экв/л раствор щавелевой кислоты.

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – слабая двухосновная кислота ($K_A^I = 6,5 \cdot 10^{-2}$; $K_A^{II} = 6,1 \cdot 10^{-5}$), но так как $K_A^I : K_A^{II} < 10^4$, то нельзя оттитровать каждый протон в отдельности. При титровании используют слабый индикатор с $pT > 4$, например фенолфталеин. Титруют до исчезновения малиновой окраски. Если рабочий раствор NaOH поглотил CO_2 и содержит карбонат-ионы, титрование сопровождается переходом Na_2CO_3 в NaHCO_3 , последний необходимо разрушить. Для этого после обесцвечивания титруемый раствор нагревают, гидрокарбонат натрия при этом гидролизует с выделением NaOH , окраска фенолфталеина восстанавливается. Раствор дотитровывают до полного обесцвечивания. Процесс нагревания и последующего титрования продолжают несколько раз до полного исчезновения окраски при нагревании титруемого раствора. Навеску щавелевой кислоты рассчитывают для приготовления объема 200,0 – 250,0 мл раствора 0,100 молярной концентрации эквивалентов:

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \\ C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_p \cdot M_{\text{эkv}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 10^{-3}$$

На аналитических весах взвешивают рассчитанную массу навески дигидрата щавелевой кислоты. Если навеска, взятая на аналитических весах, несколько отличается от теоретически рассчитанной, вводят коэффициент пересчета:

$$K_{H_2C_2O_4} = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}}$$

Взятую навеску пересыпают в мерную колбу на 200,0 – 250,0 мл через стеклянную воронку. Оставшиеся частички щавелевой кислоты с воронки смывают дистиллированной водой. Воронку убирают, в колбу наливают воды примерно до $\frac{2}{3}$ от общего объема колбы. Растворяют щавелевую кислоту при перемешивании. Доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой.

В коническую колбу пипеткой отбирают аликвоту 15,0 – 25,0 мл рабочего раствора NaOH, добавляют 2 – 3 капли фенолфталеина, титруют 0,100 моль-экв/л раствором щавелевой кислоты до обесцвечивания. Колбу с титруемым раствором нагревают на плитке (но не кипятят!), в случае появления малинового окрашивания горячий раствор дотитровывают до исчезновения окраски. Учитывают общий объем щавелевой кислоты, израсходованной на титрование.

Определение повторяют несколько раз до получения как минимум трех значений объема титранта, отличающихся не более чем на 0,1 мл.

Расчет коэффициента поправки раствора NaOH.
Усредняют значение объема титранта и рассчитывают K_{NaOH} :

$$K_{NaOH} = \frac{\bar{V}_{H_2C_2O_4} \cdot K_{H_2C_2O_4}}{V_{NaOH}}$$

5.6.1.4. Определение граммowego содержания хлороводорода в растворе

Выполнение определения:

- 1) титрование исследуемого раствора стандартным раствором гидроксида натрия;
- 2) расчет граммowego содержания хлороводорода в растворе.

Реагенты: хлороводородная кислота HCl, исследуемый раствор; гидроксид натрия, NaOH, стандартный 0,100 моль-экв/л раствор; индикатор метиловый оранжевый, 0,1 %-ный раствор.

Ход анализа:

Титрование исследуемого раствора стандартным раствором гидроксида натрия. Исследуемый раствор HCl получают в мерную колбу, доводят до метки водой, тщательно перемешивают. Пипеткой отбирают аликвоту задачи в коническую колбу для титрования, добавляют 2 – 3 капли индикатора метилового оранжевого и титруют рабочим раствором NaOH до перехода окраски из красной в желтую.

Титрование повторяют несколько раз, усредняют три приемлемых результата (три значения объема титранта, отличающихся не более, чем на 0,1 мл).

Расчет граммowego содержания хлороводорода в растворе. Содержание HCl рассчитывают по формуле

$$m(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot K_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{экв}}(\text{HCl}) \cdot P \cdot 10^{-3}.$$

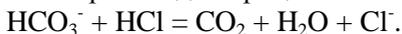
5.6.1.5. Определение временной (устраняемой) жесткости воды

Устраняемая или карбонатная жесткость воды обусловлена наличием в воде гидрокарбонатов кальция и магния. Она почти полностью удаляется кипячением, при котором гидрокарбонаты разлагаются:



поэтому карбонатную жесткость называют также устраняемой или временной.

Карбонатную жесткость определяют титрованием определенного объема воды рабочим раствором хлороводородной кислоты с индикатором метиловым оранжевым, при этом происходит процесс:



Жесткость выражают в ммоль/л или мэкв/л.

Выполнение определения:

- 1) отбор пробы воды для анализа;
- 2) титрование анализируемой пробы воды стандартным раствором HCl;
- 3) расчет значения жесткости анализируемой воды.

Реагенты: анализируемая вода; хлороводородная кислота HCl, стандартный 0,100 моль-экв/л раствор; индикатор метиловый оранжевый, 0,1 %-ный раствор.

Ход анализа:

Отбор пробы воды для анализа. Из-под крана мерной колбой отбирают 100,0 мл холодной водопроводной воды (воду необходимо предварительно пропустить в течение 1 мин), либо воду набирают в большую емкость, из которой пробу отбирают пипеткой на 100,0 мл.

Титрование анализируемой пробы воды стандартным раствором HCl. Анализируемую воду переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 2 – 3 капли индикатора метилового оранжевого и титруют рабочим раствором HCl до перехода окраски из желтой в оранжевую. Повторяют титрование несколько раз и из сходящихся трех результатов рассчитывают среднее. Удобно выполнять титрование «со свидетелем».

Расчет значения жесткости анализируемой воды. Расчет проводят по закону эквивалентности, умножая полученный результат на 10^3 для перехода от моль/л к ммоль/л:

$$C(\text{HCO}_3^-) \cdot V_{\text{воды}} = C(\text{HCl}) \cdot \bar{V}_{\text{HCl}} \cdot K_{\text{HCl}},$$

$$Ж_{\text{воды}}, \text{ ммоль/л} = C(\text{HCO}_3^-) \cdot 10^3,$$

$$Ж_{\text{воды}}, \text{ ммоль/л} = \frac{C_{(\text{HCl})} \cdot \bar{V}_{\text{HCl}} \cdot K_{\text{HCl}}}{V_{\text{воды}}} \cdot 10^3.$$

Подставляя все известные величины, получаем:

$$Ж_{\text{воды}}, \text{ ммоль/л} = \frac{0,100 \cdot \bar{V}_{\text{HCl}} \cdot K_{\text{HCl}} \cdot 10^3}{100} = \bar{V}_{\text{HCl}} \cdot K_{\text{HCl}}.$$

5.6.1.6. Определение концентрации карбонатов и гидрокарбонатов в растворе при совместном присутствии (в смеси Вардера)

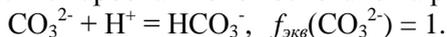
Определение карбонат- и гидрокарбонат-ионов основано на их реакции с водородными ионами в присутствии фенолфталеина (при определении карбонат-ионов) или метилового оранжевого (при определении гидрокарбонат-ионов)

в качестве индикаторов. Используя эти два индикатора, удается наблюдать две точки эквивалентности: в первой точке (рН 8,0 – 8,2) в присутствии фенолфталеина полностью завершается титрование карбонат-ионов, а во второй (рН 4,1 – 4,5) – гидрокарбонат-ионов.

Индикатор метиловый оранжевый относится к растворам карбоната и гидрокарбоната натрия как к щелочам (имеет желтую окраску). Фенолфталеин относится к раствору Na_2CO_3 как к щелочи (красный цвет), а к раствору NaHCO_3 относится как к нейтральному веществу (бесцветный): рН 0,10 *моль/л* раствора Na_2CO_3 равен 11,5; рН раствора NaHCO_3 равен 8,4.

Для титрования обычно используют титрованные растворы хлороводородной кислоты с точно известным значением концентрации – 0,0500 *моль/л* либо 0,100 *моль/л*.

Определение карбонат-ионов основано на реакции:



Определение гидрокарбонат-ионов основано на реакции:



Таким образом, при титровании по фенолфталеину в реакции с кислотой участвуют анионы CO_3^{2-} , а при титровании по метиловому оранжевому – CO_3^{2-} и HCO_3^- .

При анализе карбонатных природных вод правильность получаемых результатов зависит от величины потребления кислоты на титрование по фенолфталеину и метиловому оранжевому. Если титрование в присутствии фенолфталеина обычно не вызывает трудностей, так как происходит изменение окраски от розовой до бесцветной, то в присутствии метилового оранжевого, при изменении окраски от желтой до оранжевой, определить момент окончания титрования иногда бывает довольно сложно. Это может привести к значительной ошибке при определении объема кислоты, израсходованной на титрование. В этих случаях, для более четкого выявления момента окончания титрования, определение полезно проводить в присутствии контрольной пробы, для чего рядом с титруемой пробой помещают такую же порцию анализируемой воды (во второй склянке), добавляя такое же количество индикатора.

В результате титрования карбоната и гидрокарбоната, которое может выполняться как параллельно в разных пробах,

так и последовательно в одной и той же пробе, для расчета значений концентраций необходимо определить общее количество кислоты в миллилитрах, израсходованной на титрование карбоната (V_K) и гидрокарбоната ($V_{ГК}$). Следует иметь в виду, что при определении потребления кислоты на титрование по метилоранжу ($V_{МО}$) происходит последовательное титрование и карбонатов, и гидрокарбонатов. По этой причине получаемый объем кислоты $V_{МО}$ содержит соответствующую долю, обусловленную присутствием в исходной пробе карбонатов, перешедших после реакции с катионом водорода в гидрокарбонаты, и не характеризует полностью концентрацию гидрокарбонатов в исходной пробе. Следовательно, при расчете концентраций основных ионных форм, обуславливающих расход кислоты, необходимо учесть относительное потребление кислоты при титровании по фенолфталеину ($V_{ФФ}$) и метиловому оранжевому ($V_{МО}$). Рассмотрим несколько возможных вариантов, сопоставляя величины $V_{ФФ}$ и $V_{МО}$:

1. $V_{ФФ} = 0$. Карбонаты, а также гидроксид-ионы в пробе отсутствуют, и потребление кислоты при титровании по метиловому оранжевому может быть обусловлено только присутствием гидрокарбонатов.

2. $V_{ФФ} \neq 0$, причем $2V_{ФФ} < V_{МО}$. В исходной пробе отсутствуют гидроксид-ионы, но присутствуют и гидрокарбонаты, и карбонаты, причем доля последних эквивалентно оценивается как $V_K = 2V_{ФФ}$, а гидрокарбонатов – как $V_{ГК} = V_{МО} - 2V_{ФФ}$.

3. $2V_{ФФ} = V_{МО}$. Гидрокарбонаты в исходной пробе отсутствуют, и потребление кислоты обусловлено содержанием практически только карбонатов, которые количественно переходят в гидрокарбонаты. Именно этим объясняется удвоенное, по сравнению с $V_{ФФ}$, потребление кислоты $V_{МО}$.

4. $2V_{ФФ} > V_{МО}$. В данном случае в исходной пробе гидрокарбонаты отсутствуют, но присутствуют не только карбонаты, но и другие потребляющие кислоту анионы, а именно – гидроксид-ионы. При этом содержание последних эквивалентно составляет $V_{ОН} = 2V_{ФФ} - V_{МО}$.

5. $V_{\Phi\Phi} = V_{MO}$. В исходной пробе отсутствуют и карбонаты, и гидрокарбонаты, и потребление кислоты обусловлено присутствием сильных щелочей, содержащих гидроксид-ионы.

Массовые концентрации анионов рассчитываются на основании уравнений реакций потребления кислоты карбонатами (C_K) и гидрокарбонатами ($C_{ГК}$) в мг/л по формулам:

$$C_K = \frac{C(HCl) \cdot V_{\Phi\Phi}(HCl) \cdot K_{HCl} \cdot M_{\text{экв}}(CO_3^{2-}) \cdot 10^3}{V_{\text{пробы}}},$$

$$C_K = \frac{C(HCl) \cdot (V_{MO}(HCl) - V_{\Phi\Phi}(HCl)) \cdot K_{HCl} \cdot M_{\text{экв}}(HCC_3^-) \cdot 10^3}{V_{\text{пробы}}}.$$

Выполнение определения:

1) титрование анализируемого раствора стандартным раствором HCl;

2) расчет массового содержания карбонат- и гидрокарбонат-ионов.

Реагенты: анализируемый раствор, содержащий карбонат- и гидрокарбонат-ионы; хлороводородная кислота HCl, стандартный 0,100 моль-экв/л раствор; индикатор метиловый оранжевый, 0,1 %-ный раствор; индикатор фенолфталеин, 0,1 %-ный водно-спиртовой раствор.

Ход анализа:

Титрование анализируемого раствора стандартным раствором HCl. Анализируемый раствор получают в мерную колбу, доводят до метки водой и перемешивают. Титрование можно вести как в одной аликвоте (I способ), так и в двух разных конических колбах, беря в них одинаковые аликвоты (II способ).

I способ. В коническую колбу для титрования берут аликвоту разбавленного анализируемого раствора и для предотвращения гидролиза Na_2CO_3 прибавляют ≈ 1 г NaCl или охлаждают под струей проточной водопроводной воды. Прибавляют 2 капли фенолфталеина и титруют рабочим раствором HCl до исчезновения малиновой окраски от одной избыточной капли HCl. Получают $V_{\Phi\Phi}(HCl)$. Затем прибавляют 2 – 3 капли метилового оранжевого и титруют дальше раствором HCl до оранжевой окраски. Получают $V_{MO}(HCl)$.

Расчет массового содержания карбонат- и гидрокарбонат-ионов.

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{HCl}) \cdot V_{\text{фф}}(\text{HCl}) \cdot K_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot P \cdot 10^{-3},$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) =$$

$$C(\text{HCl}) \cdot (V_{\text{МО}}(\text{HCl}) - V_{\text{фф}}(\text{HCl})) \cdot K_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{экв}}(\text{NaHCO}_3) \cdot P \cdot 10^{-3}.$$

II способ. В коническую колбу берут aliquоту разбавленного анализируемого раствора, прибавляют ≈ 1 г NaCl или охлаждают под струей проточной водопроводной воды, добавляют 2 капли фенолфталеина и титруют рабочим раствором HCl до исчезновения малиновой окраски от одной избыточной капли HCl. Получают $V_{\text{фф}}(\text{HCl})$.

В другую коническую колбу берут такую же aliquоту разбавленного анализируемого раствора, прибавляют ≈ 1 г NaCl или охлаждают под струей водопроводной воды, добавляют 2 – 3 капли метилового оранжевого и титруют рабочим раствором HCl до появления оранжевой окраски. Получают $V_{\text{МО}}(\text{HCl})$.

Расчет массового содержания карбонат- и гидрокарбонат-ионов.

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = V_{\text{фф}}(\text{HCl}) \cdot C(\text{HCl}) \cdot K_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot P \cdot 10^{-3},$$

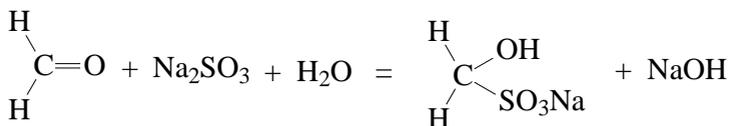
$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) =$$

$$(V_{\text{МО}}(\text{HCl}) - 2V_{\text{фф}}(\text{HCl})) \cdot C(\text{HCl}) \cdot K_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{экв}}(\text{NaHCO}_3) \cdot P \cdot 10^{-3}.$$

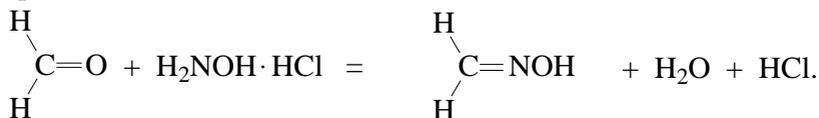
5.6.1.7. Определение граммowego содержания формальдегида в растворе

Предложено два варианта определения формальдегида после превращения в сульфопроизводное при взаимодействии с сульфитом натрия или в оксим при взаимодействии с гидроксиламином.

При взаимодействии формальдегида с сульфитом натрия выделяется эквивалентное ему количество гидроксид-ионов, которые оттитровывают стандартным раствором HCl в присутствии тимолфталеина:



Второй способ основан на количественном взаимодействии формальдегида с солянокислым гидроксиламином, при этом на 1 моль формальдегида выделяется 1 моль ионов H^+ , которые оттитровывают стандартным раствором NaOH в присутствии метилового оранжевого:



Аналогично можно определять другие альдегиды, а также кетоны с малой молярной массой и растворимые в воде.

Выполнение определения:

- 1) титрование анализируемого раствора стандартным раствором HCl ;
- 2) расчет массового содержания альдегида;
- 3) титрование анализируемого раствора стандартным раствором NaOH ;
- 4) расчет массового содержания альдегида.

Реагенты: хлороводородная кислота HCl , 0,1000 моль/л стандартный раствор; гидроксид натрия NaOH , 0,1000 моль/л стандартный раствор; сульфит натрия Na_2SO_3 , 0,30 моль/л раствор; гидроксиламин солянокислый $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 0,30 моль/л раствор; 0,1 %-ные спиртовые растворы тимолфталейна и метилового оранжевого.

Ход анализа:

Титрование анализируемого раствора стандартным раствором HCl . Исследуемый раствор в мерной колбе вместимостью 100,0 мл разбавляют до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Отбирают пипеткой 10,0 мл раствора в коническую колбу для титрования, пипеткой прибавляют 3,0 мл раствора сульфита натрия и оставляют на

10 мин. Затем добавляют 3 капли тимолфталейна и титруют раствором HCl до полного обесцвечивания синего раствора от одной капли титранта. Получают V_{HCl} .

Необходимо установить поправку на титрование раствором HCl сульфита натрия, оттитровав 3,0 мл раствора сульфита натрия в присутствии 3 капель индикатора. Объем HCl, пошедший на контрольный опыт (V_{HCl}^0), вычитают из результатов титрования исследуемого раствора.

Расчет массового содержания альдегида. Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более, чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Содержание альдегида C_X в исследуемом растворе (в мг/л) рассчитывают по формуле

$$C_X = \frac{C(HCl) \cdot (V_{HCl} - V_{HCl}^0) \cdot K_{HCl} \cdot M_{эвк}(\text{альдегид}) \cdot 10^3}{V_{пробы}}$$

Титрование анализируемого раствора стандартным раствором NaOH. Отбирают пипеткой 10,0 мл исходного анализируемого раствора в коническую колбу для титрования, прибавляют пипеткой 10,0 мл раствора солянокислого гидроксилamina и оставляют на 10 мин. Вводят 3 капли метилового оранжевого и титруют раствором NaOH до изменения окраски раствора из красной в чисто-желтую. Получают V_{NaOH} .

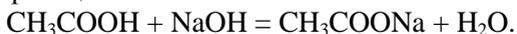
Рекомендуется провести контрольный опыт, оттитровав 10,0 мл раствора солянокислого гидроксилamina раствором NaOH по метилому оранжевому. Объем контрольного опыта (V_{NaOH}^0) необходимо вычесть из результатов титрования исследуемого раствора.

Расчет массового содержания альдегида. Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более, чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Содержание альдегида C_X в исследуемом растворе (в мг/л) рассчитывают по формуле

$$C_X = \frac{C(NaOH) \cdot (V_{NaOH} - V_{NaOH}^0) \cdot K_{NaOH} \cdot M_{эвк}(\text{альдегид}) \cdot 10^3}{V_{пробы}}$$

5.6.1.8. Определение процентного содержания уксусной кислоты в столовом уксусе

Поскольку уксусная кислота является слабой, ТЭ находится в области значений рН выше 7. Определение основано на реакции



Выполнение определения:

- 1) отбор пробы столового уксуса;
- 2) титрование анализируемого раствора стандартным раствором NaOH;
- 3) расчет массового содержания уксусной кислоты;
- 4) расчет процентного содержания уксусной кислоты.

Реагенты: гидроксид натрия NaOH, 0,1000 моль/л стандартный раствор; 0,1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

Ход анализа:

Отбор пробы столового уксуса. Берут навеску столового уксуса с таким расчетом, чтобы на титрование аликвоты уходило примерно 20 – 25 мл титранта. Пробу взвешивают, помещают в мерную колбу на 100,0 мл.

Титрование анализируемого раствора стандартным раствором NaOH. Исследуемый раствор в мерной колбе вместимостью 100,0 мл разбавляют до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Отбирают пипеткой 20,0 мл раствора в коническую колбу для титрования, добавляют 2 – 3 капли фенолфталеина и титруют раствором NaOH до появления устойчивой в течение 20 с розовой окраски. Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более, чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Получают \bar{V}_{NaOH} .

Расчет массового содержания уксусной кислоты. Содержание уксусной кислоты в исследуемом растворе (в г) рассчитывают по формуле

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C(\text{NaOH}) \cdot \bar{V}_{\text{NaOH}} \cdot K_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{эвк}}(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot P \cdot 10^{-3}$$

Расчет процентного содержания уксусной кислоты. Массовое содержание уксусной кислоты находят по формуле

$$\omega_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{m_n} \cdot 100\% .$$

5.6.1.9. Определение процентного содержания карбоната кальция в мраморе

Определение содержания нерастворимых в воде карбонатов прямым титрованием стандартным раствором кислоты представляет определенные трудности:

1) вследствие нерастворимости в воде анализируемого карбоната процесс прямого титрования навески протекает медленно;

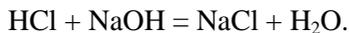
2) многие нерастворимые в воде карбонаты содержат примеси, мешающие прямому титрованию;

3) выделяющаяся при титровании угольная кислота мешает определению в присутствии индикаторов, меняющих свою окраску в щелочной среде (например, в присутствии фенолфталеина).

Поэтому для определения нерастворимых в воде карбонатов рациональным является способ обратного титрования, основанный на растворении навески анализируемого карбоната в растворе сильной кислоты



и последующем титровании избытка кислоты рабочим раствором щелочи:



Выполнение определения:

- 1) подготовка пробы мрамора;
- 2) титрование полученного раствора стандартным раствором NaOH;
- 3) расчет процентного содержания карбоната кальция в мраморе.

Реагенты: хлороводородная кислота HCl, 0,1000 моль/л стандартный раствор; гидроксид натрия NaOH, 0,1000 моль/л стандартный раствор; 0,1 %-ный водный раствор метилового оранжевого или бромкрезолового зеленого.

Ход анализа:

Подготовка пробы мрамора. Берут навеску мрамора, помещают в коническую колбу на 250 мл, добавляют дистиллированной воды и точно известный избыток рабочего раствора хлороводородной кислоты (V_{HCl}). Во избежание разбрызгивания смеси и потерь анализируемого вещества вследствие выделения углекислого газа колбу ставят наклонно. Для окончательного завершения растворения карбоната и удаления диоксида углерода содержимое колбы кипятят.

Титрование анализируемого раствора стандартным раствором NaOH. После охлаждения колбы избыток хлороводородной кислоты оттитровывают стандартным раствором гидроксида натрия в присутствии метилового оранжевого до перехода окраски из красной в желтую. Получают V_{NaOH} .

Расчет процентного содержания карбоната кальция. Содержание карбоната кальция в исследуемом образце мрамора (в %) рассчитывают по формуле

$$\omega_{CaCO_3} = \frac{C(NaOH) \cdot (V_{HCl} - V_{NaOH}) \cdot K_{NaOH} \cdot M_{экв}(CaCO_3) \cdot 10^{-3}}{m_n} \cdot 100 \% .$$

Определение повторяют несколько раз, вычисляют среднее значение ω_{CaCO_3} .

5.6.1.10. Определение массового содержания аммонийного азота в солях аммония

Азот, входящий в состав различных соединений, очень часто определяется в виде NH_3 , который образуется:

- 1) при кипячении солей аммония со щелочами;
- 2) при восстановлении нитратов и нитритов в щелочном растворе при помощи сплава Дебарда (45 % Al, 5 % Zn, 50 % Cu);
- 3) при нагревании с концентрированной серной кислотой азотсодержащих органических соединений и последующем разложении образовавшейся соли NH_4HSO_4 (метод Кьельдаля).

Определение аммиака в солях аммония методом обратного титрования. Определение основано на титровании избытка щелочи, которую добавляют к соли аммония, разлагаемой при кипячении щелочного раствора с образованием NH_3 :



Зная количество NaOH , добавленного в раствор соли аммония до кипячения и оставшегося после кипячения, можно по разности вычислить содержание NH_3 в исходной смеси.

Выполнение определения:

- 1) взятие навески соли аммония и подготовка пробы;
- 2) титрование полученного раствора стандартным раствором HCl ;
- 3) расчет массового содержания катиона аммония.

Реагенты: хлороводородная кислота HCl , 0,1000 моль/л стандартный раствор; гидроксид натрия NaOH , 0,1000 моль/л стандартный раствор; 0,1 %-ный водный раствор метилового оранжевого или бромкрезолового зеленого.

Ход анализа:

Взятие навески соли аммония и подготовка пробы.

Рассчитывают навеску исходной соли аммония для приготовления 250,0 мл 0,1 моль/л раствора. Взятую навеску растворяют в дистиллированной воде. Три пробы по 25,0 мл приготовленного раствора переносят в три стакана. В каждый стакан добавляют по 50,0 мл 0,100 моль/л раствора NaOH . Стаканы ставят на песочную баню и нагревают почти до кипения, пока не улетучится весь аммиак. Выпаривание обычно прекращают тогда, когда испарится больше $\frac{1}{3}$ содержимого стакана. Полноту удаления аммиака можно проверить при помощи фильтровальной бумаги, смоченной раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. После окончания удаления аммиака стаканы снимают с бани, накрывают часовым стеклом и дают им остыть. После охлаждения содержимое стакана количественно переносят в колбу для титрования.

Титрование анализируемого раствора стандартным раствором HCl . Избыток щелочи оттитровывают стандартным

раствором хлороводородной кислоты в присутствии метилового оранжевого или метилового красного. Получают \bar{V}_{NaOH} .

Расчет массового содержания катиона аммония.
Содержание катиона аммония в исследуемом образце рассчитывают по формуле

$$m_{NH_4^+} = C(HCl) \cdot (V_{NaOH} - V_{HCl}) \cdot K_{HCl} \cdot M_{экв}(NH_4^+) \cdot 10^{-3}.$$

Определение аммиака в солях аммония методом отгонки. Определение основано на отгонке аммиака, выделяющегося при взаимодействии соли аммония со щелочью, улавливании его определенным объемом стандартного раствора кислоты и последующем титровании остатка неиспользованной кислоты щелочью в присутствии метилового оранжевого или метилового красного. Зная количество кислоты, пошедшей на реакцию с аммиаком, можно легко вычислить содержание аммонийного азота в соли аммония.

Выполнение определения:

- 1) взятие навески соли аммония и подготовка пробы;
- 2) титрование полученного раствора стандартным раствором NaOH;
- 3) расчет массового содержания катиона аммония.

Реагенты: хлороводородная кислота HCl, 0,1000 моль/л стандартный раствор; гидроксид натрия NaOH, 0,1000 моль/л стандартный раствор; 0,1 %-ный водный раствор метилового оранжевого или метилового красного.

Ход анализа:

Взятие навески соли аммония и подготовка пробы.
Рассчитанную навеску соли аммония (взятую из расчета нейтрализации около 30 мл 0,1 моль/л раствора кислоты) вводят в круглодонную колбу 1 (рис. 61).

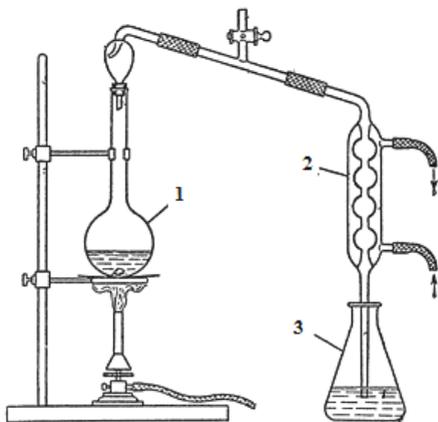


Рис. 61. Установка для отгонки аммиака

На дно колбы опускают несколько кусочков фарфора или пемзы для равномерного кипения жидкости при нагревании. В колбу 5 вводят 50,0 мл 0,100 моль/л раствора HCl и 2 – 3 капли метилового красного. Нижний конец холодильника 4 должен быть опущен в кислоту на 1 см. Включают воду в холодильник. Затем с помощью воронки с длинной трубкой быстро вливают в круглодонную колбу 1 около 50 мл 50 %-ного раствора KOH и немедленно закрывают колбу резиновой пробкой с вставленной в нее насадкой. При нагревании сначала из колбы вытесняется воздух, затем начинает вытесняться аммиак. Как только воздух будет вытеснен из колбы 1, кислота начнет засасываться в аллонж холодильника (на что не следует обращать особого внимания). Пламя горелки регулируют таким образом, чтобы кипение было равномерным и умеренным. Если навеска соли аммония была рассчитана правильно, то жидкость в колбе 5 до конца опыта остается красной. Перегонку продолжают до тех пор, пока около $\frac{2}{3}$ содержимого колбы 1 не перегонится в колбу 5. По окончании отгонки, не прекращая нагревание, вынимают из приемника аллонж и ополаскивают его над колбой 5 дистиллированной водой.

Титрование анализируемого раствора стандартным раствором NaOH. Содержимое колбы 5 титруют 0,100 моль/л раствором гидроксида натрия до появления желтого окрашивания. Получают V_{NaOH} .

Расчет массового содержания катиона аммония. Содержание катиона аммония в исследуемом образце рассчитывают по формуле

$$m_{NH_4^+} = C(NaOH) \cdot (V_{HCl} - V_{NaOH}) \cdot K_{NaOH} \cdot M_{экв}(NH_4^+) \cdot 10^{-3}.$$

5.6.1.11. Определение массового содержания лимонной кислоты в цитрате кофеина

Цитрат кофеина – это быстродействующее соединение, состоящее из обезвоженного кофеина, моногидрата лимонной кислоты и дигидрата цитрата натрия. Обезвоженный кофеин составляет примерно 50 % всего состава. Такое соединение можно создать только в лабораторных условиях, так как естественным способом оно получиться не может. На 100 мг препарата в форме выпуска приходится 45 – 55 мг кофеина.

Указанные выше формы кофеина отличаются только степенью растворимости и всасывания. Обезвоженный кофеин лучше растворяется, что позволяет ускорить получение энергии. Он отлично подходит тем, кому нужен незамедлительный прилив сил. Несмотря на то, что обезвоженный кофеин эффективнее, более быстрые результаты вы получите, потребляя цитрат кофеина. Он обладает антибактериальными свойствами, что помогает увеличивать срок хранения.

Для определения лимонной кислоты в цитрате кофеина используется неводное титрование, так как в воде лимонная кислота является слабой, кроме этого, ее ступенчатые константы отличаются только на 1 – 2 порядка ($K_1 = 8,4 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_3 = 4,0 \cdot 10^{-7}$). Поэтому в качестве титранта используется метилат калия, используемый в виде бензольно-метанольного раствора:



Выполнение определения:

- 1) взятие навески анализируемого вещества;
- 2) титрование стандартным раствором CH_3OK ;
- 3) расчет массового содержания лимонной кислоты в цитрате кофеина.

Реагенты: метилат калия CH_3OK , 0,1000 моль/л бензольно-метанольный (об. 1:1) стандартный раствор; бензол; метанол; диметилформамид; 0,1 %-ный водный раствор азофиолетового (4-(4-нитрофенилазо)резорцина).

Ход анализа:

Взятие навески анализируемого вещества. Берут навеску 80 – 100 мг цитрата кофеина в коническую колбу для титрования, растворяют в 15 мл диметилформамида, нейтрализованного в присутствии двух капель азофиолетового.

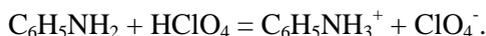
Титрование стандартным раствором CH_3OK . Полученный раствор титруют 0,1 моль/л бензольно-этанольным (об. 1:1) раствором метилата калия CH_3OK до появления голубой окраски. Получают $V_{\text{CH}_3\text{OK}}$.

Расчет массового содержания лимонной кислоты в цитрате кофеина. Содержание лимонной кислоты в исследуемом образце рассчитывают по формуле

$$m_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7} = C(\text{CH}_3\text{OK}) \cdot V_{\text{CH}_3\text{OK}} \cdot K_{\text{CH}_3\text{OK}} \cdot M_{\text{экв}}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) \cdot 10^{-3}.$$

5.6.1.12. Определение анилина методом неводного титрования

Анилин в воде является слабым основанием, поэтому оттитровать его прямым способом не представляется возможным. Очень часто для определения анилина используется неводное титрование, в качестве титранта выступает хлорная кислота:



Выполнение определения:

- 1) взятие навески анализируемого вещества;
- 2) подготовка пробы;
- 3) титрование стандартным раствором HClO_4 ;
- 4) расчет процентного содержания анилина.

Реагенты: хлорная кислота HClO_4 , 0,1000 моль/л стандартный раствор в безводной уксусной кислоте; безводная

уксусная кислота; хлорбензол; 1 %-ный водный раствор кристаллического фиолетового.

Ход анализа:

Взятие навески анализируемого вещества. Взвешивают тонкостенную широкогорлую ампулу на 1 – 2 мл, вносят в нее по каплям 0,4 – 0,5 мл анилина и снова взвешивают.

Подготовка пробы. Наливают 80 – 85 мл хлорбензола в колбу из прочного стекла емкостью 200 – 250 мл и нейтрализуют в присутствии 5 капель кристаллического фиолетового 0,1 моль/л раствором хлорной кислоты до появления сине-зеленого окрашивания. Ампулу с анилином помещают в раствор и разбивают стеклянной палочкой. Переносят раствор через воронку в мерную колбу на 100,0 мл, обмывают колбу безводной уксусной кислотой (5 раз по 2 мл) и доводят содержимое колбы до метки уксусной кислотой.

Титрование стандартным раствором HClO_4 . Берут аликвоту полученного раствора 20,0 мл, помещают в колбу для титрования, титруют 0,1 моль/л раствором хлорной кислоты HClO_4 в безводной уксусной кислоте до появления сине-зеленого окрашивания. Определение проводят несколько раз до получения трех сходящихся результатов. Получают \bar{V}_{HClO_4} .

Расчет процентного содержания анилина. Содержание анилина в исследуемом образце рассчитывают по формуле

$$\omega_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2} = \frac{C(\text{HClO}_4) \cdot V_{\text{HClO}_4} \cdot K_{\text{HClO}_4} \cdot M_{\text{экв}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) \cdot 10^{-3}}{m_n} \cdot 100 \% .$$

5.6.1.13. Вопросы для семинара

1. Сущность титриметрического метода анализа. Требования к реакциям, используемым в титриметрии.
2. Способы выражения концентрации растворов.
3. Стандартные растворы. Определение первичного, вторичного стандарта. Требования, предъявляемые к первичным стандартам. Что такое «фиксанал»? Вторичные стандартные растворы, применяемые в методе кислотно-основного титрования.

4. Сущность методов пипетирования и отдельных навесок. Расчет результатов титрования в этих методах.

5. Кривая титрования. Построение кривой титрования в методе кислотно-основного титрования. Что такое «точка эквивалентности», «конечная точка титрования», «скачок титрования»?

6. Факторы, влияющие на вид кривой титрования (величина скачка, положение точки стехиометричности) в методе кислотно-основного титрования. Как меняется вид кривой титрования при изменениях: концентрации растворов, констант диссоциации кислот или оснований, температуры? Укажите предельные значения концентрации кислот и оснований, при которых наблюдается скачок титрования.

7. Почему раствор щелочи не должен содержать карбонат-ионов? Перечислите несколько способов приготовления раствора щелочи, не содержащего карбонат-ион.

8. Условие титрования слабых кислот и оснований. Можно ли прямым методом титровать борную кислоту, соли аммония, уксусной, муравьиной и щавелевой кислот, а также угольную кислоту по второй ступени, фосфорную кислоту по третьей ступени? Обозначьте условие раздельного титрования смеси кислот или многоосновных кислот по ступеням. Можно ли оттитровать по ступеням щавелевую, серную кислоты?

9. Объясните сущность ионной, хромофорной, ионно-хромофорной теории индикации.

10. Равновесия в растворах индикаторов. Кажущаяся константа индикатора, интервал перехода окраски индикатора, величина pT . Дайте характеристику метилового оранжевого и фенолфталеина (интервал окраски, цвет, показатель титрования).

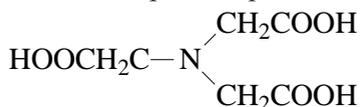
11. Индикаторная погрешность титрования. К какому типу погрешности она относится?

12. Титрование в неводных средах, его необходимость. Преимущества применения неводных растворителей. Использование дифференцирующего эффекта растворителя при титровании смеси кислот или оснований.

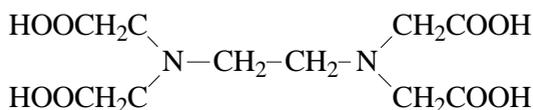
13. Методы определения карбонат- и гидроксид-ионов при совместном присутствии. Методы определения карбонат- и гидрокарбонат-ионов при совместном присутствии.

5.6.2. Метод комплексонометрического титрования (хелатометрия)

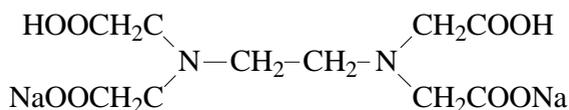
В настоящее время синтезировано более ста комплексонов, содержащих иминодиацетатные группы, связанные с алифатическими и ароматическими радикалами. В аналитической химии наиболее часто приходится иметь дело со следующими комплексонами рассматриваемого класса:



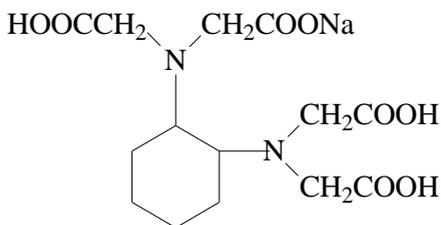
Комплексон I – нитрилотриуксусная кислота



Комплексон II – этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ)



Комплексон III – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА)



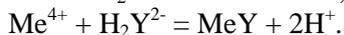
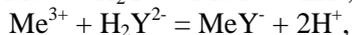
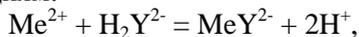
Комплексон IV – натриевая соль транс-1,2-диаминциклогексантиетрауксусной кислоты

Наиболее распространенным комплексоном является комплексон III (ЭДТА, трилон Б). ЭДТА представляет собой белый, растворимый в воде порошок. Его растворы имеют кислую реакцию среды (0,1 моль-экв/л раствор ЭДТА имеет pH ≈ 5). Растворы ЭДТА очень устойчивы, благодаря чему можно применять разбавленные растворы (до 0,00010 моль/л). ЭДТА в водном растворе диссоциирует по уравнению



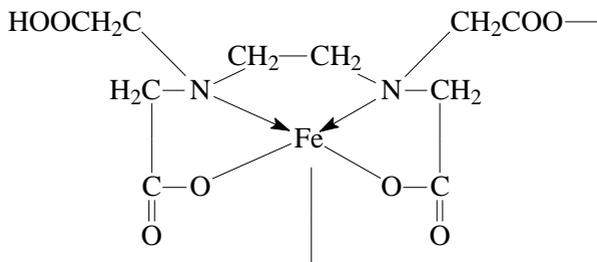
Этилендиаминтетрауксусная кислота является четырехосновой кислотой, способной присоединять протоны и образовывать катионы типа аммония H_6Y^{2+} и H_5Y^+ . Анион Y^{4-} содержит десять активных центров, способных осуществлять координацию лиганда с ионами металла: 2 атома азота и 8 атомов кислорода. Атомы кислорода можно подразделить на 4 «карбокисильных» и 4 «карбонильных».

Взаимодействие катионов металлов с ЭДТА протекает по следующим реакциям:



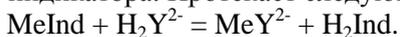
Как видно из приведенных уравнений, независимо от заряда катиона, реакция комплексообразования всегда протекает в соотношении 1 ион металла на 1 моль ЭДТА (за исключением молибдена(V)), причем освобождается 2 моль ионов водорода, которые понижают pH раствора. Если раствор не защитить действием буферных смесей, повышение кислотности раствора может достигнуть нескольких единиц pH и требуемого комплексного соединения не образуется. Чтобы поддерживать pH раствора на заданном уровне, необходимо проводить титрование с использованием буферных растворов, отвечающих определенному значению pH.

Универсальность ЭДТА связана с образованием циклов – **хелатов**. Возникновение нескольких пятичленных циклов приводит к исключительной устойчивости комплексонатов. Например, комплекс с Fe^{3+} может быть представлен в виде



Комплексообразование ЭДТА с ионами металлов сильно зависит от значения pH среды. Катионы щелочных металлов образуют малоустойчивые комплексы и только в сильнощелочных растворах при pH 11 – 14. Катионы щелочноземельных металлов образуют достаточно устойчивые комплексы с $\lg\beta$ от 7 (Ba^{2+}) до 10,7 (Ca^{2+}) в интервале pH от 4 до 12. По мере увеличения ионного радиуса устойчивость комплексов изменяется в следующей последовательности: $\text{Ca}^{2+} > \text{Be}^{2+} > \text{Mg}^{2+} \approx \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ra}^{2+}$. Для катионов неперегородных металлов III группы (Al, Ga, Tl) область pH образования устойчивых комплексов несколько уже: 3,5 – 4,5. Для переходных металлов ряд устойчивости комплексов следующий: $\text{Cu}^{2+} \geq \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \geq \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} \geq \text{Cr}^{2+}$. Тяжелые многозарядные ионы образуют устойчивые комплексы в кислых средах, например, Zr и Hf при pH 1,5; W (VI) при pH 4 – 5.

Для фиксирования точки эквивалентности используют специальные индикаторы, которые называются металлохромными. **Металлохромный индикатор** – это органическое соединение, образующее с ионом металла комплексное соединение невысокой прочности и отличающееся по окраске от цвета свободного индикатора. При добавлении ЭДТА происходит образование более прочного комплекса MeY^n и разрушение комплекса MeInd . Раствор приобретает цвет свободного индикатора. Протекает следующая реакция:



Примеры металлохромных индикаторов приведены в прил. В.

5.6.2.1. Приготовление раствора ЭДТА и определение его коэффициента поправки

Титрованный раствор ЭДТА можно приготовить по точной навеске. Обычно используют 0,0250 моль/л раствор ЭДТА. Для этого растворяют соответствующую навеску соли $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с молекулярной массой 372,15 г/моль в воде. Для хранения растворов ЭДТА, как правило, используются сосуды из синтетических материалов. При долгом стоянии раствора ЭДТА в стеклянной таре постепенно происходит переход ионов щелочноземельных и других металлов из стекла в раствор, при этом титр ЭДТА уменьшается.

При необходимости концентрацию ЭДТА устанавливают по стандартным веществам. Для этой цели используют CaCO_3 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ZnSO_4 , ZnO , металлический цинк, Cu , Ni , Fe или Bi с чистотой не менее 99,99 %.

Выполнение определения:

1) определение K раствора ЭДТА по раствору MgSO_4 методом пипетирования;

2) расчет коэффициента поправки раствора ЭДТА.

Реагенты: ЭДТА, раствор с приблизительной концентрацией 0,025 моль/л; сульфат магния, MgSO_4 , стандартный 0,0250 моль/л раствор; индикатор эриохромовый черный Т, 1 %-ный твердый раствор в KCl (NaCl), аммиачный буферный раствор с pH 8 – 10.

Ход анализа:

Определение K раствора ЭДТА по раствору MgSO_4 методом пипетирования. В коническую колбу помещают 20,0 – 25,0 мл стандартного раствора MgSO_4 , 5 мл аммиачного буферного раствора, сухой индикатор – эриохромовый черный Т на кончике шпателя, тщательно перемешивают и титруют 0,0250 моль/л раствором ЭДТА до перехода окраски из винно-красной в сине-голубую. Повторяют титрование несколько раз и из сходящихся трех результатов рассчитывают среднее значение объема титранта.

Расчет коэффициента поправки раствора ЭДТА. Коэффициент поправки рассчитывают по формуле

$$K_{\text{ЭДТА}} = \frac{V_{\text{MgSO}_4} \cdot K_{\text{MgSO}_4}}{V_{\text{ЭДТА}}}.$$

5.6.2.2. Определение постоянной жесткости воды

Постоянная жесткость воды обусловлена содержанием в ней сульфатов, хлоридов, нитратов, гидрокарбонатов и некоторых других солей кальция и магния. Жесткость природных вод колеблется в очень широких пределах – от 0,10 – 0,20 мэкв/л в водах рек и озер, расположенных в зонах тайги и тундры, до 80 – 100 мэкв/л в некоторых подземных водах и водах морей и океанов. Повышенная жесткость в водах природных источников обусловлена контактом воды с горными породами, содержащими минералы кальция и магния.

Применение жесткой воды недопустимо в некоторых отраслях промышленности, например в теплоэнергетике, так как в котлах и отопительных приборах образуется накипь, что ухудшает теплообмен. Поэтому жесткость является одним из показателей качества воды, который необходимо контролировать.

Раздельное определение Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде основано на хорошей растворимости гидроксида кальция и малой – гидроксида магния, а также возможности определения ионов Ca^{2+} в сильнощелочных средах комплексонометрически с индикатором мурексид.

Выполнение определения:

- 1) отбор пробы воды для анализа;
- 2) титрование анализируемой пробы воды стандартным раствором ЭДТА;
- 3) расчет значения жесткости анализируемой воды.

Реагенты: анализируемая вода; ЭДТА, стандартный 0,0250 моль/л раствор; аммиачный буферный раствор с pH 8 – 10; гидроксид натрия, NaOH, 2 моль/л раствор; индикатор эриохромовый черный Т, 1 %-ный твердый раствор в KCl (NaCl); индикатор мурексид, 1 %-ный твердый раствор в KCl (NaCl).

Ход анализа:

Отбор пробы воды для анализа. Из-под крана мерной колбой отбирают 100,0 мл холодной водопроводной воды (воду необходимо предварительно пропустить в течение 1 мин), либо воду набирают в большую емкость, из которой пробу отбирают пипеткой на 100,0 мл.

Титрование анализируемой пробы воды стандартным раствором ЭДТА. Анализируемую воду переносят в коническую колбу для титрования, к раствору прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора с рН 8 – 10, индикатор эриохромовый черный Т на кончике шпателя и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски из малиновой в синюю. В данных условиях с ЭДТА взаимодействуют как ионы кальция, так и ионы магния. Поэтому полученный $V_1(\text{ЭДТА})$ затрачивается на титрование суммы ионов Са и Mg.

Другую аликвоту анализируемой воды переносят в чистую коническую колбу для титрования, к раствору прибавляют 5 мл 2 моль/л раствора гидроксида натрия, индикатор мурексид на кончике шпателя и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски из розовой в лиловую. В данных условиях магний переходит в осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а с ЭДТА взаимодействуют только ионы кальция, поэтому полученный $V_2(\text{ЭДТА})$ затрачивается на титрование ионов Са.

Расчет значения жесткости анализируемой воды.

Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более, чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Расчет жесткости производят по формулам:

$$Ж_{\text{воды}}^{\text{общ}}, \text{ мэкв/л} = \frac{C(\frac{1}{2} \text{ ЭДТА}) \cdot \bar{V}_1(\text{ЭДТА}) \cdot K_{\text{ЭДТА}}}{V_{\text{воды}}} \cdot 10^3,$$

$$Ж_{\text{воды}}^{\text{Ca}}, \text{ мэкв/л} = \frac{C(\frac{1}{2} \text{ ЭДТА}) \cdot \bar{V}_2(\text{ЭДТА}) \cdot K_{\text{ЭДТА}}}{V_{\text{воды}}} \cdot 10^3,$$

$$Ж_{\text{воды}}^{\text{Mg}} = Ж_{\text{воды}}^{\text{общ}} - Ж_{\text{воды}}^{\text{Ca}}.$$

5.6.2.3. Определение граммowego содержания меди

Выполнение определения:

1) титрование исследуемого раствора стандартным раствором ЭДТА;

2) расчет граммowego содержания меди.

Реагенты: исследуемый раствор, содержащий ионы меди; ЭДТА, стандартный 0,0250 моль/л раствор; аммиак, NH₃, 10 %-ный раствор; индикатор мурексид, 1 %-ный твердый раствор в KCl (NaCl).

Ход анализа:

Титрование исследуемого раствора стандартным раствором ЭДТА. Анализируемый раствор помещают в мерную колбу на 100 мл, доводят водой до метки, тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования берут аликвоту, добавляют индикатор мурексид на кончике шпателя и титруют раствором ЭДТА сначала до грязно-розового цвета, затем добавляют несколько капель 10 %-ного раствора аммиака до появления изумрудной или желтой окраски раствора и дотитровывают раствором ЭДТА до перехода окраски в фиолетовую.

Расчет граммowego содержания меди. Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более, чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Граммовое содержание меди рассчитывают по формуле

$$m_{\text{Cu}, \text{г}} = \frac{C\left(\frac{1}{2} \text{ЭДТА}\right) \cdot \bar{V}_{\text{ЭДТА}} \cdot K_{\text{ЭДТА}} \cdot M_{\text{экв}}(\text{Cu}) \cdot P}{1000}.$$

5.6.2.4. Определение граммowego содержания алюминия

Выполнение определения:

1) титрование исследуемого раствора стандартным раствором ЭДТА;

2) расчет граммowego содержания алюминия.

Реагенты: исследуемый раствор, содержащий ионы алюминия; ЭДТА, стандартный 0,0250 моль/л раствор; сульфат магния MgSO₄, стандартный 0,0250 моль/л раствор; аммиачный

буферный раствор с pH 8 – 10; ацетатный буферный раствор с pH 4 – 5 индикатор эриохромовый черный Т, 1 %-ный твердый раствор в KCl (NaCl).

Ход анализа:

Титрование исследуемого раствора стандартным раствором ЭДТА. Исследуемый раствор помещают в мерную колбу на 100,0 мл, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Аликвоту 20,0 мл переносят в коническую колбу, пипеткой добавляют 25,0 мл 0,0250 моль/л раствора ЭДТА, перемешивают. Затем в колбу для титрования приливают 5 мл ацетатного буферного раствора pH 4 – 5, 70 – 100 мл дистиллированной воды и нагревают 3 – 4 мин. Затем раствор охлаждают, добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора, индикатор эриохромовый черный Т на кончике шпателя. Избыток ЭДТА медленно оттитровывают стандартным 0,0250 моль/л раствором MgSO₄ до перехода окраски из синей через фиолетовую в малиновую.

Расчет граммового содержания алюминия. Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более, чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Граммовое содержание алюминия рассчитывают по формуле

$$m_{Al, \%} = \frac{C\left(\frac{1}{2} \text{ ЭДТА}\right) \cdot (V_{\text{ЭДТА}} \cdot K_{\text{ЭДТА}} - \bar{V}_{\text{MgSO}_4} \cdot K_{\text{MgSO}_4}) \cdot M_{\text{экв}}(Al) \cdot P}{1000} .$$

5.6.2.5. Определение граммового содержания железа

Выполнение определения:

- 1) титрование исследуемого раствора стандартным раствором ЭДТА;
- 2) расчет граммового содержания железа.

Реагенты: исследуемый раствор, содержащий ионы железа; ЭДТА, стандартный 0,0250 моль/л раствор; индикатор сульфосалициловая кислота, 2 %-ный раствор.

Ход анализа:

Титрование исследуемого раствора стандартным раствором ЭДТА. Исследуемый раствор, содержащий ионы

железа, получают в мерную колбу на 100,0 мл, разбавляют до метки водой и перемешивают. В коническую колбу берут аликвоту разбавленного раствора, прибавляют $\approx 80 - 100$ мл дистиллированной воды, 4 – 5 капель раствора сульфосалициловой кислоты и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски из вишневой в лимонно-желтую.

Расчет граммowego содержания железа. Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более, чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Граммовое содержание железа рассчитывают по формуле

$$m_{Fe, \text{г}} = \frac{C\left(\frac{1}{2} \text{ЭДТА}\right) \cdot \bar{V}_{\text{ЭДТА}} \cdot K_{\text{ЭДТА}} \cdot M_{\text{экв}}(Fe) \cdot P}{1000}.$$

5.6.2.6. Определение процентного содержания железа в рудах

Выполнение определения:

- 1) подготовка пробы руды для определения в ней содержания железа;
- 2) титрование исследуемого раствора стандартным раствором ЭДТА;
- 3) расчет процентного содержания железа в руде.

Реагенты: исследуемый образец руды, содержащей железо; ЭДТА, 0,0500 моль/л стандартный раствор; индикатор сульфосалициловая кислота, 2 %-ный водный раствор; хлороводородная кислота HCl с различной концентрацией (1:1; 0,05 моль/л; 1 моль/л; 2 моль/л; концентрированная); концентрированная азотная кислота HNO₃; аммиак NH₃, 10 %-ный раствор.

Ход анализа:

Подготовка пробы руды для определения в ней содержания железа. Точную навеску анализируемой руды (около 0,7 г) помещают в высокий стакан вместимостью 300 мл, прибавляют 40 мл раствора HCl (1:1), накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании на песочной бане или электрической плитке на асбесте. Затем добавляют 2 – 5 мл HNO₃ и продолжают нагревание. Растворение считается

законченным, когда на дне стакана остается серовато-белый осадок, состоящий главным образом из кремниевой кислоты, или рыхлый темный остаток углерода. Выпаривают раствор досуха. Остаток обрабатывают 10 мл концентрированной HCl. Операцию выпаривания с HCl повторяют два раза, после чего добавляют 4 мл концентрированной HCl и разбавляют горячей водой примерно до 50 мл. Затем отфильтровывают раствор от нерастворившегося осадка через фильтр с белой лентой в мерную колбу вместимостью 250,0 или 200,0 мл. Хорошо промывают фильтр горячей водой, содержащей 0,05 моль/л HCl, охлаждают, разбавляют водой до метки и перемешивают. Фильтр с осадком выбрасывают.

Титрование исследуемого раствора стандартным раствором ЭДТА. Отбирают пипеткой 10,00 мл полученного раствора в коническую колбу для титрования и осторожно нейтрализуют раствором аммиака до исчезающей слабой мути, которую растворяют в 1 – 2 каплях 2 моль/л HCl. Вводят 1 мл 1 моль/л раствора HCl, разбавляют дистиллированной водой до 50 мл, нагревают почти до кипения, вводят 4 – 5 капли сульфосалициловой кислоты и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из вишневой в лимонно-желтую. Вблизи конечной точки титрования титрант добавляют медленно и следят, чтобы раствор все время оставался горячим.

Расчет процентного содержания железа. Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более, чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Процентное содержание железа в руде рассчитывают по формуле

$$\omega_{Fe}, \% = \frac{C\left(\frac{1}{2} \text{ ЭДТА} \right) \cdot \bar{V}_{\text{ЭДТА}} \cdot K_{\text{ЭДТА}} \cdot M_{\text{экв}}(Fe) \cdot P}{m_{\text{руды}} \cdot 1000} \cdot 100 \%$$

5.6.2.7. Определение массового содержания бария в растворе

При комплексонометрическом определении бария чаще всего используют титрование в щелочной среде (pH 10 – 11) раствором комплексона III. Прямое комплексонометрическое титрование бария в присутствии металлоиндикаторов

применяют очень редко, так как индикаторные переходы получаются нечеткими. Последнее связано с тем, что барий с металлоиндикаторами образует малопрочные комплексы. Чаще всего определение проводят по способу вытеснения. В титруемую систему вводят определенное количество комплексоната магния или цинка, и, благодаря различной устойчивости комплексов бария и магния (или цинка) с металлоиндикаторами в конце титрования происходит скачок pMg , обеспечивающий достаточно контрастную точку перехода.

Выполнение определения:

- 1) подготовка титранта;
- 2) титрование исследуемого раствора;
- 3) расчет массового содержания бария в растворе.

Реагенты: исследуемый раствор, содержащий ионы бария; хлорид магния $MgCl_2$, «ч.д.а.»; хлорид кальция $CaCl_2$, «ч.д.а.»; гидроксид натрия $NaOH$, «ч.д.а.»; аммиачный буферный раствор с pH 8 – 10; индикатор эриохромовый черный Т, 1 %-ный твердый раствор в KCl ($NaCl$);

Ход анализа:

Подготовка титранта. Титрант готовят растворением 2,6 г $MgCl_2$, 1,9 г $CaCl_2$, 28 г комплексона III, 7,9 мл 50 %-ного раствора $NaOH$, свободного от углекислого газа, в 1 л дистиллированной воды.

Титрование исследуемого раствора. В коническую колбу для титрования отбирают пипеткой такое количество исследуемого раствора, чтобы на его титрование уходило 15 – 25 мл титранта. Добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора, сухой индикатор на кончике шпателя, и титруют приготовленным титрантом (комплексономатом магния-кальция).

Расчет процентного содержания железа. Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более, чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Массовое содержание бария в руде рассчитывают по формуле

$$m_{Ba} = C \left(\frac{1}{2} CaMgY_2 \right) \cdot \bar{V}_{CaMgY_2} \cdot K_{aMgY} \cdot M_{экв} (Ba) \cdot P \cdot 10^{-3}.$$

5.6.2.8. Определение концентрации молибдата в растворе

Косвенное комплексометрическое определение молибдата основано на его осаждении хлоридом кальция и титровании ионов кальция раствором комплексона III после переведения отфильтрованного осадка CaMoO_4 в растворимое состояние.

Выполнение определения:

- 1) подготовка пробы;
- 2) титрование полученного раствора;
- 3) расчет концентрации молибдата в растворе.

Реагенты: исследуемый раствор, содержащий молибдат-ионы; хлорид кальция CaCl_2 , 5 %-ный раствор; ЭДТА, стандартный 0,0500 моль/л раствор; сульфат магния MgSO_4 , стандартный 0,0250 моль/л раствор; аммиачный буферный раствор с pH 8 – 10; индикатор эриохромовый черный Т, 1 %-ный твердый раствор в KCl (NaCl);

Ход анализа:

Подготовка пробы. Берут aliquоту исследуемого раствора, содержащую 50 – 100 мг молибдата, помещают в термостойкий стакан на 200 – 250 мл. Раствор разбавляют до 50 – 70 мл дистиллированной водой, нагревают до 70°C. Затем по каплям при перемешивании прибавляют 5 %-ный раствор хлорида кальция (с учетом избытка осадителя). После непродолжительного отстаивания осадок фильтруют через фильтр с синей лентой. Осадок на фильтре промывают 2 – 3 раза холодной водой. Фильтр с осадком помещают в коническую колбу для титрования, добавляют 20 – 30 мл дистиллированной воды, 10 мл аммиачного буферного раствора, известный избыток 0,0500 моль/л раствора ЭДТА (20,0 мл), нагревают до полного растворения осадка.

Титрование полученного раствора. К полученному раствору добавляют сухой индикатор эриохромовый черный Т на кончике шпателя, и титруют стандартным 0,0250 моль/л раствором сульфата магния до перехода окраски из синей в вишневую. Получают V_{MgSO_4} .

Расчет концентрации молибдата в растворе.
 Концентрацию молибдата (z/l) в растворе рассчитывают по формуле

$$C_{MoO_4^{2-}} = \frac{C\left(\frac{1}{2}MgSO_4\right) \cdot (V_{ЭДТА} - V_{MgSO_4}) \cdot K_{MgSO_4} \cdot M_{экв}(MoO_4^{2-}) \cdot 10^{-3}}{V_p}.$$

5.6.2.9. Вопросы для семинара

1. Сущность метода комплексонометрии. Перечислите основные требования к реакциям, применяемым в методе комплексонометрического титрования. Как можно повысить селективность комплексонометрического титрования?

2. Укажите факторы, влияющие на величину скачка титрования в методе комплексонометрического титрования.

3. Способы обнаружения конечной точки титрования. Металлохромные индикаторы.

4. Сущность прямого, обратного, вытеснительного и косвенного приемов комплексонометрического титрования.

5. ЭДТА – хелатообразующий реагент (формула, дентатность, стехиометрия комплексов). Приведите примеры графических формул комплексов двух- и трехзарядных ионов металлов с ЭДТА.

6. Приготовление раствора ЭДТА. Назовите вещества, использующиеся для стандартизации раствора ЭДТА.

7. Комплексонометрическое определение кальция, магния, а также их определение при совместном присутствии. Обоснуйте необходимость удаления аммонийных солей при титровании кальция в присутствии магния.

8. Условия комплексонометрического определения железа (III). Состав комплекса железа с сульфосалициловой кислотой в условиях проведения титрования. Условия комплексонометрического определения алюминия. Объясните необходимость проведения обратного титрования.

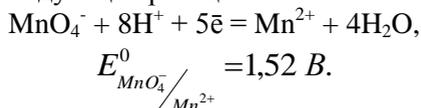
5.6.3. Окислительно-восстановительные методы титрования

5.6.3.1. Перманганатометрия

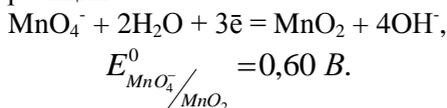
Перманганатометрия относится к методам титриметрического анализа, основанным на окислительно-восстановительных процессах. В качестве рабочего раствора применяется раствор перманганата калия (KMnO_4) обычно 0,0200 – 0,100 молярной концентрации эквивалента.

В процессе титрования анализируемого раствора малиново-фиолетовая окраска раствора перманганата обесцвечивается. Однако после достижения точки эквивалентности первая же избыточная капля раствора перманганата окрашивает титруемую жидкость в бледно-малиновый цвет. Индикатором в данном случае является сам перманганат калия. Поэтому при перманганатометрических определениях индикаторы не добавляют.

Окисление перманганатом калия может проводиться как в кислой, так и в щелочной среде. В кислой среде окисление происходит по следующей реакции:



В щелочной или нейтральной среде окисление происходит по следующей реакции:



Образующийся диоксид марганца представляет собой бурый осадок, присутствие которого в растворе затрудняет определение точки эквивалентности. Кроме того, окислительная активность перманганата калия в кислой среде значительно выше, чем в щелочной и нейтральной средах. По этим соображениям титрование перманганатом калия чаще всего производят в кислых растворах.

Перманганатометрию используют не только для количественного определения восстановителей, но и окислителей. Восстановители, за редким исключением,

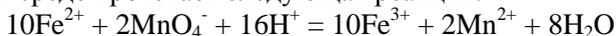
определяют путем прямого титрования рабочим раствором перманганата. Определяя окислители, пользуются способом обратного титрования, т.е. к анализируемому раствору окислителя приливают заведомый избыток вспомогательного раствора восстановителя с известным титром; а затем избыток восстановителя оттитровывают раствором перманганата калия.

5.6.3.1.1. Приготовление раствора перманганата калия и определение его коэффициента поправки

Как исходное вещество, KMnO_4 можно без особых трудностей получить химически чистым, однако приготовленный раствор в течение 7 – 10 дней изменяет свой титр. Это происходит благодаря сильным окислительным свойствам перманганата калия, который окисляет имеющиеся в воде органические вещества, а сам при этом восстанавливается до H_2MnO_3 . В связи с этим рабочий раствор готовят заранее, выдерживают в течение 7 – 10 дней, отфильтровывают от H_2MnO_3 через асбест или стеклянный фильтр и перед работой устанавливают коэффициент поправки. Раствор хранится в непрозрачных сосудах, так как на свету он подвергается разложению, что также ведет к изменению его концентрации.

Навеску перманганата калия растворяют в небольшом количестве горячей воды, время от времени сливая жидкость с кристаллов в специально приготовленную для этого склянку. Растворение ускоряют путем непрерывного перемешивания. Когда вся навеска перейдет в раствор, приливают оставшуюся воду, тщательно перемешивают, закрывают пробкой и оставляют стоять на 7 – 10 дней. После этого титр раствора становится постоянным. Раствор осторожно сливают сифоном с осадка в другую склянку и устанавливают коэффициент поправки.

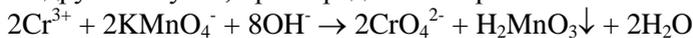
При приготовлении рабочего раствора необходимо учитывать, для каких определений он будет применяться, так как фактор эквивалентности KMnO_4 в зависимости от условий принимает разные значения. Например, при определении железа в кислой среде протекает следующая реакция:



и молярная масса эквивалента KMnO_4 будет равна $\frac{1}{5} M(\text{KMnO}_4)$,

поскольку одна молекула KMnO_4 присоединяет 5 электронов.

В другом случае, при определении хрома:



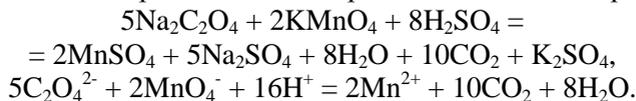
одна молекула KMnO_4 принимает 3 электрона и соответственно молярная масса эквивалента равна $\frac{1}{3} M(\text{KMnO}_4)$.

Таким образом, рабочий раствор перманганата калия, кроме обозначения его молярной концентрации эквивалентов должен иметь и указание на то, в какой среде он используется.

Для установки коэффициента поправки раствора перманганата калия используют следующие первичные стандарты: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, металлическое железо и некоторые другие вещества.

Чаще других для стандартизации раствора KMnO_4 применяют щавелевую кислоту или оксалаты. Основным недостатком щавелевой кислоты является постепенное выветривание кристаллизационной воды, вследствие чего возникает необходимость перекристаллизации препарата. В этом отношении значительно лучшим исходным веществом для установки титра KMnO_4 является оксалат натрия, он не содержит кристаллизационной воды и почти негигроскопичен. Чистую соль легко получить перекристаллизацией и высушиванием при $105 - 110^\circ\text{C}$. Растворы оксалата натрия медленно разлагаются на свету и частично разрушает стекло.

В основе определения K поправки KMnO_4 лежит реакция:



Одна молекула $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в результате перехода $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2$ теряет 2 электрона, следовательно, молярная масса эквивалента $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равна $\frac{1}{2} M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$. Значительная

молекулярная масса оксалата натрия позволяет использовать

метод отдельных навесок для более точного определения коэффициента поправки. Титрование проводят в сернокислой среде при 70 – 80°C. Для того чтобы в процессе титрования сохранялась высокая температура, объем титруемого раствора должен быть 150 – 200 мл.

Выполнение определения:

- 1) расчет массы навески оксалата натрия;
- 2) определение K раствора KMnO_4 методом отдельных навесок;
- 3) расчет K раствора KMnO_4 .

Реагенты: перманганат калия KMnO_4 , 0,1 моль-экв/л раствор; оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, «ч.д.а.»; серная кислота H_2SO_4 , раствор 1:4.

Ход анализа:

Расчет массы навески оксалата натрия. Навеску оксалата натрия рассчитывают так, чтобы объем раствора KMnO_4 был равен 15 – 25 мл. Расчет ведут по формуле

$$m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = C\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 10^{-3}.$$

Определение K раствора KMnO_4 методом отдельных навесок. На аналитических весах берут навеску $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, помещают ее в коническую колбу для титрования. Навеску растворяют в 120 – 150 мл воды, добавляют 20 мл H_2SO_4 (1:4), нагревают содержимое колбы до 80°C и титруют раствором KMnO_4 до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 30 – 40 с. При прибавлении первых капель титрованного раствора необходимо обратить внимание на медленное обесцвечивание KMnO_4 . Это явление свидетельствует о том, что процесс обмена электронов между ионами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и MnO_4^- носит довольно сложный характер и, в частности, в нем участвует ион Mn^{2+} (в качестве катализатора), который в первый момент отсутствует в реакционной среде. По мере течения реакции количество Mn^{2+} увеличивается, и обесцвечивание титруемого раствора происходит практически мгновенно.

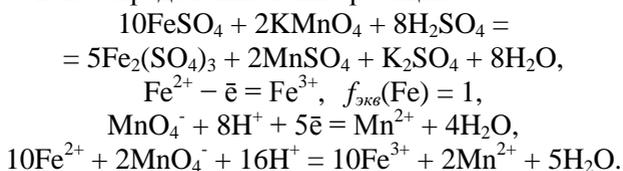
Объем раствора перманганата калия отсчитывается по верхнему мениску, так как нижний мениск не виден из-за интенсивной окраски раствора.

Расчет K раствора KMnO_4 . Титрование повторяют несколько раз, рассчитывают значения коэффициентов поправки раствора перманганата калия. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более чем на 0,005) вычисляют среднее значение коэффициента поправки:

$$K_{\text{KMnO}_4} = \frac{m_n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 10^{-3}}.$$

5.6.3.1.2. *Определение содержания железа в смеси Лунге по методу Мора*

В основе определения лежит реакция:



В реакционной смеси Лунге должны содержаться H_2SO_4 для создания кислой реакции среды, H_3PO_4 для связывания образующегося в результате реакции иона Fe^{3+} в бесцветный комплекс.

Выполнение определения:

- 1) подготовка пробы продажного препарата соли Мора;
- 2) титрование полученного раствора соли Мора раствором KMnO_4 ;
- 3) расчет процентного содержания железа в соли Мора.

Реагенты: исследуемая проба соли Мора; перманганат калия KMnO_4 , 0,100 моль-экв/л стандартный раствор; серная кислота H_2SO_4 , раствор 1:4.

Ход анализа:

Подготовка пробы продажного препарата соли Мора. Для определения содержания железа в продажном препарате соли Мора ее навеску помещают в мерную колбу на 100,0 мл и растворяют в 20 мл концентрированной серной и 10 мл концентрированной фосфорной кислот. В дистиллированной воде соль Мора гидролизует. Полученный раствор

взбалтывают, дают охладиться, добавляют воду до метки и тщательно перемешивают.

Титрование полученного раствора соли Мора раствором $KMnO_4$. Аликвотную часть полученного раствора переносят в коническую колбу для титрования, прибавляют 80 – 100 мл дистиллированной воды, и титруют рабочим раствором $KMnO_4$ до появления слабо-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Расчет процентного содержания железа в соли Мора. Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Расчет граммowego содержания Fe и Fe_2O_3 осуществляется по формулам:

$$m_{Fe, \text{г}} = C\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right) \cdot \bar{V}_{KMnO_4} \cdot K_{KMnO_4} \cdot M_{\text{экв}}(Fe) \cdot 10^{-3} \cdot P,$$

$$m_{Fe_2O_3, \text{г}} = C\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right) \cdot \bar{V}_{KMnO_4} \cdot K_{KMnO_4} \cdot M_{\text{экв}}(Fe_2O_3) \cdot 10^{-3} \cdot P.$$

Расчет процентного содержания железа в соли Мора проводится по формулам:

$$\omega_{Fe} = \frac{C\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right) \cdot \bar{V}_{KMnO_4} \cdot K_{KMnO_4} \cdot M_{\text{экв}}(Fe) \cdot 10^{-3} \cdot P}{m_n} \cdot 100 \%,$$

$$\omega_{FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O} = \frac{C\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right) \cdot \bar{V}_{KMnO_4} \cdot K_{KMnO_4} \cdot M_{\text{экв}}(FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O) \cdot 10^{-3} \cdot P}{m_n} \cdot 100 \%.$$

5.6.3.1.3. Определение процентного содержания железа по методу Циммермана – Рейнгарда

В этом методе используется известная реакция окисления железа раствором перманганата калия, однако она проводится в солянокислой среде. При выполнении анализа необходимо учитывать ряд особенностей, связанных со спецификой взаимодействия $KMnO_4$ в присутствии хлорид-иона, и необходимость предварительного восстановления иона Fe^{3+} .

Выполнение определения:

- 1) подготовка пробы, содержащей железо;
- 2) титрование анализируемого раствора, содержащего ионы железа, раствором KMnO_4 ;
- 3) расчет граммowego содержания железа в растворе.

Реагенты: исследуемый раствор, содержащий ионы железа (или проба, содержащая железо); хлороводородная кислота HCl , 10 %-ный раствор; перманганат калия KMnO_4 , 0,100 моль-экв/л стандартный раствор; хлорид олова SnCl_2 , 5 %-ный раствор, приготовленный на 1 моль/л хлороводородной кислоте; хлорид ртути HgCl_2 , 5 %-ный водный раствор; смесь Циммермана – Рейнгарда (67 г $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 133 мл концентрированного раствора H_2SO_4 и 160 мл 85 %-ного раствора H_3PO_4 , смесь разбавляется водой до 1 л).

Ход анализа:

Подготовка пробы, содержащей железо. Навеску анализируемой пробы 0,1500 – 0,2000 г переносят в коническую колбу и растворяют в 20 мл 10 %-ного раствора HCl при нагревании. После этого приступают к восстановлению железа, для чего по каплям добавляют раствор SnCl_2 до обесцвечивания окраски иона Fe^{3+} :



Избыток SnCl_2 не должен превышать 1 – 2 капли, перед титрованием его необходимо окислить, так как иначе раствор KMnO_4 будет расходоваться не только на окисление железа, но и на окисление хлорида олова. Хлорид олова окисляют добавлением 5 мл 5 %-ного раствора HgCl_2 :



Если вместо белого осадка Hg_2Cl_2 выпадает черный (Hg), то это означает, что SnCl_2 введен в большом избытке. Ртуть выделяется в виде очень мелко раздробленных капель и в таком виде легко окисляется перманганатом калия, что приводит к завышенным результатам.

Чтобы можно было установить тот момент, когда прибавлено достаточное количество хлорида олова, раствор хлорида железа перед восстановлением нагревают почти до кипения. Это приводит к значительному усилению интенсивности желтой окраски вследствие уменьшения

диссоциации хлоридного комплекса железа. Признаком полноты восстановления железа является исчезновение желтой окраски раствора; обесцвечивание горячего раствора от прибавления избытка 1 – 2 капель раствора хлорида олова хорошо заметно.

Титрование анализируемого раствора, содержащего ионы железа, раствором $KMnO_4$. Полученный раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 100,0 мл, добавляют 15 мл смеси Циммермана – Рейнгарда, разводят водой до метки. Аликвотную часть раствора помещают в коническую колбу для титрования и титруют до слабо розовой окраски раствором $KMnO_4$. Смесь Циммермана – Рейнгарда состоит из H_2SO_4 , H_3PO_4 и $MnSO_4$. Сульфат марганца обеспечивает понижение потенциала системы $Mn(III)/Mn(II)$, что предотвращает окисление хлорид-иона и создает возможность титрования в присутствии его большого избытка. Фосфорная кислота образует с ионами трехвалентного железа бесцветное комплексное соединение, что увеличивает контрастность изменения окраски индикатора. Серная кислота применяется для создания нужного значения кислотности среды.

Расчет граммowego содержания железа в растворе. Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Результат выражают в процентном содержании Fe или Fe_2O_3 в навеске:

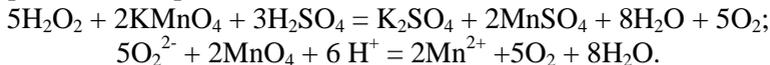
$$\omega_{Fe} = \frac{C\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right) \cdot \bar{V}_{KMnO_4} \cdot K_{KMnO_4} \cdot M_{экв}(Fe) \cdot 10^{-3} \cdot P}{m_n} \cdot 100\%,$$

$$\omega_{Fe_2O_3} = \frac{C\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right) \cdot \bar{V}_{KMnO_4} \cdot K_{KMnO_4} \cdot M_{экв}(Fe_2O_3) \cdot 10^{-3} \cdot P}{m_n} \cdot 100\%.$$

5.6.3.1.4. *Определение граммowego и объемного содержания пероксида водорода*

Продажный препарат пероксида водорода (пергидроль) содержит около 30 % H_2O_2 . Качество препарата определяется процентным содержанием H_2O_2 . Со временем пероксид водорода постепенно разлагается с выделением кислорода. Это разложение значительно замедляется в присутствии стабилизаторов (салициловая кислота, пирофосфат натрия). Однако при длительном хранении даже в присутствии стабилизаторов пероксид водорода медленно разлагается. Для проверки качества реактива приходится определять процентное содержание пероксида водорода.

Пероксид водорода обладает одновременно свойствами и окислителя, и восстановителя. При количественном его определении можно использовать и окислительные, и восстановительные свойства. Перманганатометрический метод определения пероксида водорода состоит в окислении его до свободного кислорода, т.е. здесь используются свойства пероксида водорода как восстановителя:



Выполнение определения:

- 1) титрование анализируемого раствора пероксида водорода раствором KMnO_4 ;
- 2) расчет граммowego или процентного содержания H_2O_2 в растворе.

Реагенты: исследуемый раствор, содержащий пероксид водорода; перманганат калия KMnO_4 , 0,100 моль-экв/л стандартный раствор; серная кислота H_2SO_4 , раствор 1:4.

Ход анализа:

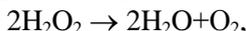
Титрование анализируемого раствора пероксида водорода раствором KMnO_4 . Исследуемый раствор помещают в мерную колбу, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Аликвотную часть раствора переносят в колбу для титрования, разбавляют до 100 – 120 мл водой, добавляют 20 мл H_2SO_4 (1:4) и титруют раствором KMnO_4 до появления слабо розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Расчет граммового или процентного содержания H_2O_2 в растворе. Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более, чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Граммовое содержание H_2O_2 находится по формуле

$$m_{H_2O_2}, z = x = C\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right) \cdot \bar{V}_{KMnO_4} \cdot K_{KMnO_4} \cdot M_{экв}(H_2O_2) \cdot 10^{-3} \cdot P.$$

Полученное значение (x) отвечает весовым процентам, т.е. количеству граммов H_2O_2 в 100 мл разбавленного раствора.

Число миллилитров O_2 , которое выделяется при разложении 1 мл раствора H_2O_2 , называют объемным процентом (y). Исходя из данного понятия, производится соответствующий расчет. Как видно из уравнения реакции



две молекулы H_2O_2 выделяют одну молекулу O_2 , которая при нормальных условиях занимает объем, равный 22,4 л или 22400 мл. Таким образом,

$$68,04 \text{ г } H_2O_2 - 22400 \text{ мл } O_2,$$

$$x \% H_2O_2 - y \% \text{ объемных,}$$

отсюда

$$y \% \text{ объемных} = \frac{22400 \cdot x}{68,04 \cdot 100}.$$

5.6.3.1.5. Определение процентного содержания щавелевой кислоты в техническом препарате

Выполнение определения:

- 1) подготовка пробы технической щавелевой кислоты;
- 2) титрование полученного раствора щавелевой кислоты раствором $KMnO_4$;
- 3) расчет процентного содержания $H_2C_2O_4$ в техническом образце.

Реагенты: исследуемый образец технической щавелевой кислоты; перманганат калия $KMnO_4$, 0,100 моль-экв/л стандартный раствор; серная кислота H_2SO_4 , раствор 1:4.

Ход анализа:

Подготовка пробы технической щавелевой кислоты.

Навеску препарата технической щавелевой кислоты растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 10,00 мл. Навеска образца должна быть такой, чтобы после ее растворения получился приблизительно 0,1 моль-экв/л раствор:

$$m_{H_2C_2O_4}, z=x = C\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right) \cdot V_{KMnO_4} \cdot M_{э\text{кв}}(H_2C_2O_4) \cdot 10^{-3}.$$

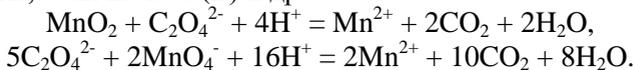
Титрование полученного раствора щавелевой кислоты раствором $KMnO_4$. После растворения и тщательного перемешивания берут аликвоту раствора пипеткой в коническую колбу для титрования. Добавляют 20 мл воды, 20 мл H_2SO_4 (1:4) и титруют $KMnO_4$ до появления розовой окраски, исчезающей в течение 30 – 40 с.

Расчет процентного содержания $H_2C_2O_4$ в техническом образце. Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более, чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Расчет процентного содержания щавелевой кислоты в техническом образце ведут по формуле

$$\omega_{H_2C_2O_4} = \frac{C\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right) \cdot \bar{V}_{KMnO_4} \cdot K_{KMnO_4} \cdot M_{э\text{кв}}(H_2C_2O_4) \cdot 10^{-3} \cdot P}{m_n} \cdot 100\%.$$

5.6.3.1.6. Определение процентного содержания MnO_2 в пиролюзите

Определение диоксида марганца в пиролюзите представляет собой пример обратного титрования, основанного на восстановлении MnO_2 стандартным раствором восстановителя, отмеренное количество которого предварительно добавляется к навеске исходного пиролюзита, и последующем оттитровывании избытка восстановителя стандартным раствором перманганата калия. В качестве восстановителя часто используют щавелевую кислоту, оксалаты, соли железа (II) и др.:



Выполнение определения:

- 1) подготовка пробы пиролюзита;
- 2) титрование раствора избытка щавелевой кислоты раствором $KMnO_4$;
- 3) расчет процентного содержания MnO_2 в образце пиролюзита.

Реагенты: исследуемый образец пиролюзита; перманганат калия $KMnO_4$, 0,100 моль-экв/л стандартный раствор; оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$, 0,1 моль-экв/л раствор; серная кислота H_2SO_4 , раствор 1:4.

Ход анализа:

Подготовка пробы пиролюзита. Тщательно измельчают образец пиролюзита в агатовой ступке. Взвешивают на аналитических весах несколько рассчитанных навесок измельченного пиролюзита, чтобы на восстановление MnO_2 расходовалось около 25 мл 0,1 моль-экв/л раствора оксалата аммония. Рассчитанные навески помещают в конические колбы. Затем приливают известный избыток (40,0 – 50,0 мл) 0,1 моль-экв/л раствора оксалата аммония, 20 мл раствора серной кислоты (1:4). Смесь нагревают на водяной бане до $80^\circ C$.

Титрование раствора избытка щавелевой кислоты раствором $KMnO_4$. По окончании реакции восстановления MnO_2 содержимое колбы разбавляют водой и избыток оксалата аммония оттитровывают стандартным раствором перманганата калия.

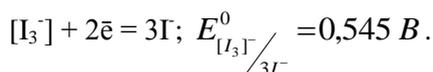
Расчет процентного содержания MnO_2 в образце пиролюзита. Расчет процентного содержания MnO_2 в образце пиролюзита ведут по формуле

$$\omega_{MnO_2} = \frac{C(\frac{1}{5} KMnO_4) \cdot (V_{(NH_4)_2C_2O_4} - V_{KMnO_4}) \cdot K_{KMnO_4} \cdot M_{экс}(MnO_2) \cdot 10^{-3}}{m_n} \cdot 100 \%$$

Определение проводят три раза, усредняют три значения ω_{MnO_2} .

5.6.3.2. Йодометрия

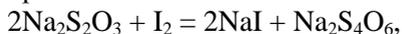
Основу йодометрических методов составляет полуреакция:



Нормальный потенциал E^0 окислительно-восстановительной системы $[I_3^-]/3I^-$ равен 0,545 В и занимает промежуточное положение между потенциалами сильных окислителей и сильных восстановителей. Поэтому йодометрические методы применяются при определении как окислителей, так и восстановителей.

Методы, основанные на прямом окислении веществ раствором йода, называются йодиметрическими, а методы, в которых окисляется йодид с последующим титрованием выделившегося йода – йодометрическими.

Йод, выделившийся в результате окисления I^- , титруют тиосульфатом натрия:



где $Na_2S_2O_3$ – восстановитель, который слабыми окислителями окисляется до тетраионат-иона ($S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-}$), а сильными – до сульфат-иона ($S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$).

Таким образом, в йодометрии используются два рабочих раствора: I_2 и $Na_2S_2O_3$.

Известно, что свободный йод окрашивает раствор крахмала в синий цвет. Если к раствору какого-нибудь восстановителя прибавить крахмал и титровать йодом, то после достижения точки эквивалентности избыточная капля йода вызовет не исчезающую синюю окраску. Можно поступать и наоборот, т.е. к раствору йода в присутствии крахмала постепенно приливать восстановитель. В этом случае точку эквивалентности определяют по обесцвечиванию синей окраски.

Крахмал нерастворим в воде и применяется в виде коллоидного 1 %-ного раствора, который получается при нагревании взвеси крахмала до кипения. Чувствительность крахмала к водному раствору йода довольно невелика, но она увеличивается в присутствии йодида калия. Поэтому считают,

что крахмал образует адсорбционное соединение синего цвета в присутствии полийодид-иона $[I_3]^-$.

Кроме крахмала иногда применяют другие индикаторы, например не смешивающиеся с водой органические растворители, которые частично экстрагируют йод из водного раствора, образуя растворы, окрашенные в фиолетовый цвет. В качестве таких растворителей берут хлороформ (тяжелее воды) или бензол (легче воды). При титровании необходимо интенсивное перемешивание, чтобы между водной и неводной фазами постоянно устанавливалось равновесие. По мере связывания йода во время титрования он переходит из неводной фазы, окраска последней бледнеет и, наконец, исчезает в точке эквивалентности. Применение таких индикаторов удобно, например в сильноокислой среде, когда крахмал не дает четкого перехода окраски.

Йодометрию широко применяют для определения окислителей: перманганатов, бихроматов, йодатов, броматов, хлора, брома и других, а также для определения восстановителей: сульфидов, сульфитов, тиосульфатов, органических веществ. С помощью йодометрии возможно определение кислот. Метод основан на том, что реакция окисления иодидов йодатами происходит в кислой среде. Количество выделившегося йода при этом эквивалентно содержанию кислоты в растворе. Косвенно йодометрический метод анализа применяют также при определении ионов бария и свинца, осаждая их в виде хроматов с дальнейшим восстановлением хроматов иодидом калия.

Йодометрические определения имеют ряд ограничений:

1) при повышении температуры йод улетучивается, и синяя окраска крахмала, обусловленная его присутствием, исчезает при нагревании. Поэтому йодометрические определения выполняют только на холоде. Горячие растворы не пригодны для этих целей;

2) нельзя титровать йодом в сильнощелочных растворах. При взаимодействии со щелочами, йод переходит в соединения, не действующие на крахмал:



3) крахмал адсорбирует значительные количества йода и очень медленно отдает их в раствор. Поэтому, чтобы избежать ошибки при титровании йода тиосульфатом натрия, крахмал прибавляют в самом конце титрования, когда йода в растворе остается мало и бурая жидкость становится бледно-желтой. Кроме этого, крахмал обладает свойством частично восстанавливать некоторые окислители. Поэтому его вносят не сразу, а только в конце титрования, когда большая часть йода уже оттитрована;

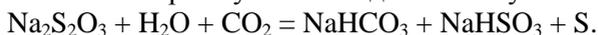
4) некоторые из реакций в йодометрии обратимы, т.е. не идут до конца. Однако, меняя концентрацию ионов H^+ , можно сдвигать равновесие в нужном направлении. При этом повышение кислотности растворов увеличивает скорость окисления I^- до свободного йода. Если скорость реакции все-таки остается недостаточной, то для завершения реакции смесь окислителя с раствором йодида калия оставляют стоять на 10 – 15 мин и лишь после этого титруют тиосульфатом;

5) при йодометрическом титровании окислителей необходим большой избыток йодида калия. Это необходимо еще и для того, чтобы получающийся свободный йод не выпадал в осадок, так как йод мало растворим в воде. В присутствии йодида калия этого не происходит.

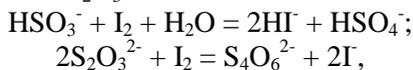
5.6.3.2.1. Приготовление раствора тиосульфата натрия и определение его коэффициента поправки

Рабочий раствор тиосульфата натрия готовят из кристаллического $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ с последующим установлением титра через 10 – 12 дней, так как растворы претерпевают ряд сложных химических превращений, часть которых приводит к увеличению, а часть – к уменьшению титра раствора тиосульфата.

Увеличение титра обусловлено действием углекислоты:



На окисление 1 моль гидросульфита расходуется в 2 раза больше йода, чем на $S_2O_3^{2-}$:

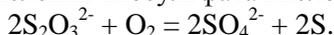


что объясняет некоторое увеличение титра тиосульфата по йоду.

Для предотвращения разложения раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ угольной кислотой соль растворяют в дистиллированной воде, лишенной CO_2 (воду предварительно кипятят некоторое время и затем охлаждают, защищая от проникновения CO_2 из воздуха пробкой с хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью). Нежелательное действие CO_2 также значительно уменьшается, если к раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ прибавить небольшое количество Na_2CO_3 ; карбонат натрия реагирует с углекислым газом, образуя гидрокарбонат, имеющий слабощелочную реакцию.

Уменьшение титра происходит:

1) за счет окисления тиосульфата кислородом воздуха:



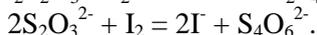
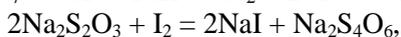
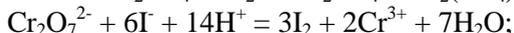
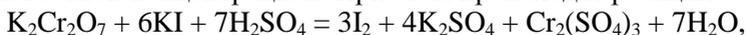
Процесс окисления катализируется ничтожными количествами солей меди (II) и действием прямых солнечных лучей;

2) вследствие разложения тиосульфата тиобактериями.

Для предотвращения нежелательных явлений раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ хранят в склянках из темного стекла. К раствору добавляют небольшое количество Na_2CO_3 для связывания CO_2 и создания щелочной среды (pH 9 – 10), подавляющей деятельность тиобактерий. Последняя может быть устранена также введением дезинфицирующих веществ (CHCl_3 , HgI_2).

Коэффициент поправки раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ рекомендуется проверять еженедельно. Для его установления применяют следующие первичные стандарты: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; KMnO_4 ; KIO_3 ; KBrO_3 ; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, из которых первый предпочтительней.

Определение коэффициента поправки $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ проводят методом замещения. Определенный объем раствора дихромата калия известной концентрации обрабатывают в кислой среде произвольным избыточным количеством раствора KI , окисляющегося с выделением эквивалентного количества йода, который оттитровывают раствором тиосульфата натрия с неизвестной концентрацией. При этом происходят реакции:



Для успешного осуществления двухстадийного процесса необходимо соблюдать следующие условия:

- KI должен быть в избытке, так как последний расходуется на реакцию с дихроматом и растворение йода;
- титрование ведут без нагревания, так как I₂ летуч;
- KI должен быть свежеприготовленным, поскольку при стоянии образуются продукты окисления (KIO₃), которые при взаимодействии с H₂SO₄ выделяют I₂;
- нельзя использовать значительный избыток H₂SO₄ (> 0,2 – 0,4 моль/л), который способствует окислению KI кислородом воздуха с образованием I₂;
- при меньшей кислотности (< 0,2 моль/л) реакция протекает медленно.

Выполнение определения:

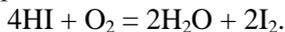
1) определение *K* раствора Na₂S₂O₃ по раствору K₂Cr₂O₇ методом пипетирования;

2) расчет коэффициента поправки раствора Na₂S₂O₃.

Реагенты: Na₂S₂O₃, раствор с приблизительной концентрацией 0,05 моль-экв/л; дихромат калия, K₂Cr₂O₇, стандартный 0,0500 моль-экв/л; йодид калия KI, 10 %-ный водный раствор; индикатор крахмал, 1 %-ный коллоидный раствор.

Ход анализа:

Определение *K* раствора Na₂S₂O₃ по раствору K₂Cr₂O₇ методом пипетирования. В коническую колбу отбирают 10 мл 10 %-ного раствора KI и прибавляют 15 мл H₂SO₄ (1:4). Для окисления йодида калия необходимо присутствие свободной кислоты. Кислотность раствора имеет существенное значение для получения правильных результатов. При недостаточной кислотности реакция окисления идет сравнительно медленно; в этом случае часто через некоторое время после титрования наблюдается дополнительное выделение небольшого количества йода. Слишком высокая кислотность вредит, так как способствует окислению HI кислородом воздуха, причем выделяется элементарный йод:



Если раствор пожелтел, то выделившийся I_2 восстанавливают 1 – 2 каплями $Na_2S_2O_3$ (в дальнейших расчетах этот объем вычитается), прибавляют пипеткой 20,0 мл 0,0500 молярной концентрации эквивалента раствора $K_2Cr_2O_7$, перемешивают и ставят на 10 мин в темное место (так как реакция с йодидом калия протекает не мгновенно). После этого прибавляют дистиллированную воду до 100 мл и титруют 0,0500 молярной концентрации эквивалента раствором $Na_2S_2O_3$ до соломенно-желтой окраски, затем приливают 1 мл индикатора крахмала и титруют до обесцвечивания. При этом бесцветный раствор должен сохраняться в течение 1 – 2 мин, затем он снова синее за счет действия O_2 воздуха (окраска в конце титрования становится бледно-зеленой за счет образования Cr^{3+}).

Титрование нужно вести при хорошем перемешивании раствора. В противном случае, особенно при быстром приливании в отдельных частях раствора, может создаваться местный избыток $Na_2S_2O_3$ несмотря на то, что не весь йод еще оттитрован. Это приводит к тому, что $Na_2S_2O_3$ разлагается кислотой с выделением серы и образованием сернистой кислоты и сульфата натрия:



При хорошем перемешивании такая реакция никогда не происходит, так как скорость взаимодействия йода с $Na_2S_2O_3$ значительно больше, чем скорость взаимодействия $Na_2S_2O_3$ с кислотой.

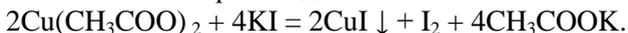
Расчет коэффициента поправки раствора $Na_2S_2O_3$. Каждый эквивалент дихромата при взаимодействии с йодидом калия выделяет один эквивалент йода, на титрование которого расходуется один эквивалент тиосульфата. Таким образом, в конечном счете эквивалент дихромата соответствует эквиваленту тиосульфата, поэтому коэффициент поправки тиосульфата натрия рассчитывается по формуле

$$K_{Na_2S_2O_3} = \frac{V_{теор}}{V_{практ}} = \frac{V_{K_2Cr_2O_7} \cdot K_{K_2Cr_2O_7}}{\bar{V}_{Na_2S_2O_3}}.$$

5.6.3.2.2. Определение граммowego содержания меди в растворе

Определение меди методом йодометрии широко используется в практике анализа различного рода руд, сплавов, солей меди и других продуктов производства. Этот метод является одним из наиболее точных методов, в этом отношении он уступает только электролитическому методу. Однако в сравнении с электролитическим методом он имеет то преимущество, что определение может быть проведено в присутствии ряда элементов, которые осаждаются при элетролизе на катоде совместно с медью или мешают ее выделению. Кроме этого, йодометрический метод значительно быстрее электролитического.

Стандартный потенциал пары $I_2/2I^-$ (0,545 В) заметно выше потенциала пары Cu^{2+}/Cu^+ (0,159 В) и, казалось бы, окисление йодида ионами меди происходить не должно. Однако реакция окисления его происходит количественно:

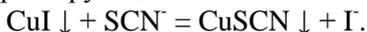


В результате взаимодействия Cu^+ и I^- происходит образование малорастворимого CuI , что существенно повышает потенциал пары Cu^{2+}/CuI (0,865 В). Выделившийся йод титруют тиосульфатом натрия. Условия проведения реакции:

1. Слабокислая среда ($pH < 4$), так как в сильнокислых растворах ($[H^+] > 0,3$ моль/л) происходит индуцированное медью окисление йодида кислородом воздуха и результаты будут завышены. В нейтральных растворах ионы меди гидролизуются, а продукты гидролиза реагируют медленно.

2. Концентрация KI должна превышать стехиометрическую в 4 – 5 раз, что смещает равновесие реакции вправо. Кроме этого, выделяющийся йод лучше растворим в растворе йодида калия, чем в воде.

3. Для устранения адсорбции ионов $[I_3^-]$ осадком CuI , которая приводит к заниженным результатам, в раствор вводят тиоцианат калия, реагирующий с CuI :



Растворимость тиоцианата меди (I) в 10 раз меньше растворимости CuI , что обеспечивает протекание реакции, по крайней мере, на поверхности осадка. $CuSCN$ не адсорбирует $[I_3^-]$, и, кроме того, введение тиоцианат-ионов увеличивает

скачок титрования. Однако добавлять тиоцианат в начале титрования не следует, так как он может окисляться йодом.

Выполнение определения:

1) титрование анализируемого раствора раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

2) расчет граммowego содержания меди в растворе.

Реагенты: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, стандартный 0,0500 моль-экв/л раствор; йодид калия KI, 10 %-ный водный раствор; аммиак NH_3 , 10 %-ный водный раствор; уксусная кислота CH_3COOH , 80 %-ный водный раствор; индикатор крахмал, 1 %-ный коллоидный раствор.

Ход анализа:

Титрование анализируемого раствора раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Исследуемый раствор помещают в мерную колбу, разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают и отбирают аликвоту в коническую колбу для титрования, прибавляют 10 %-ный раствор NH_3 из бюретки или пипетки по каплям до появления синей окраски, затем 80 %-ный раствор уксусной кислоты до исчезновения интенсивной синей окраски и 2 – 3 мл ее избытка. Затем вносят 10 мл 10 %-ного раствора KI и дают постоять 3 мин в темноте. Титруют 0,0500 молярной концентрации эквивалента раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до соломенно-желтой окраски, прибавляют 1 мл раствора крахмала и дотитровывают до исчезновения синей окраски.

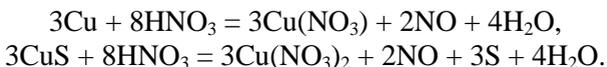
Расчет граммowego содержания меди в растворе.

Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более, чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Расчет граммowego содержания меди в растворе ведут по формуле

$$m_{\text{Cu}, \text{г}} = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \bar{V}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot K_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{экв}}(\text{Cu}) \cdot 10^{-3} \cdot P.$$

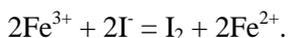
5.6.3.2.3. Определение процентного содержания меди в сплавах

Йодометрический метод может применяться для определения меди в самых различных материалах, важнейшими из которых являются руды и сплавы. В том и другом случае пробу чаще всего обрабатывают азотной кислотой, причем металлическая медь, оксиды и соли переходят в раствор:

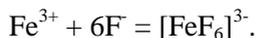


Йодометрическому определению мешают те соединения, которые реагируют с йодидом калия с выделением свободного йода или, наоборот, сами окисляются свободным йодом. Для удаления оксидов азота раствор нужно тщательно прокипятить. Еще лучше полностью удалить азотную кислоту выпариванием раствора с серной кислотой до появления тяжелых белых паров H_2SO_4 .

Соли трехвалентного железа также реагируют с йодидом калия:



Если железа много, его необходимо предварительно отделить. Мешающее влияние небольшого количества ионов трехвалентного железа можно устранить, прибавив к раствору NaF :



При этом концентрация ионов трехвалентного железа уменьшается настолько, что окислительный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ становится меньше потенциала системы $\text{I}_2/2\text{I}^-$ и окисления йодида не происходит.

Выполнение определения:

- 1) подготовка пробы сплава, содержащего медь;
- 2) титрование полученного раствора меди раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- 3) расчет процентного содержания меди в сплаве.

Реагенты: образец исследуемого сплава; тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,0500 моль-экв/л стандартный раствор; азотная кислота HNO_3 , разбавленная 1:2; серная кислота H_2SO_4 , 2 моль/л раствор, концентрированная; йодид калия KI , 5 %-ный раствор; крахмал, свежеприготовленный 1 %-ный коллоидный раствор.

Ход анализа:

Подготовка пробы сплава, содержащего медь. Точную навеску сплава (около 0,4 г) переносят во влажный стакан вместимостью 300 мл, добавляют 20 мл азотной кислоты, закрывают часовым стеклом и нагревают на песочной бане или электрической плитке с асбестом до полного растворения

сплава. Стекло ополаскивают из промывалки. Раствор выпаривают досуха. стакан охлаждают, добавляют к сухому остатку 10 мл 2 моль/л раствора серной кислоты, 4 – 5 мл концентрированной серной кислоты и выпаривают на песочной бане или плитке до прекращения выделения белых паров. В пары вносят палочку, смоченную раствором дифениламина в концентрированной серной кислоте. Если наблюдается посинение дифениламина (положительная проба на азотную кислоту), стакан охлаждают, осторожно вливают немного воды и повторяют выпаривание до полного удаления азотной кислоты. стакан снимают с песочной бани или плитки и охлаждают на воздухе, растворяют содержимое стакана в дистиллированной воде. Полученный раствор отфильтровывают, затем количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают.

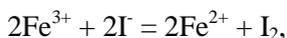
Титрование полученного раствора меди раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В колбу для титрования вносят пипеткой 10,00 мл раствора сплава, 2 мл 2 моль/л серной кислоты, 30 мл раствора KI, оставляют в темном месте на 3 мин и титруют раствором тиосульфата натрия до желтой окраски суспензии. Затем добавляют несколько капель крахмала и продолжают медленно титровать до белого цвета суспензии.

Расчет процентного содержания меди в сплаве. Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более, чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Рассчитывают процентное содержание меди в сплаве по формуле

$$\omega_{\text{Cu}} = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \bar{V}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot K_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{экв}}(\text{Cu}) \cdot 10^{-3} \cdot P}{m_n} \cdot 100 \%$$

5.6.3.2.4. *Определение граммового содержания меди (II) и железа (III) в растворе при совместном присутствии*

Ионы железа (III) окисляют йодид-ионы количественно по уравнению



$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В}, E_{I_3^-/3I^-}^0 = 0,545 \text{ В}.$$

Эта реакция может быть использована для йодометрического определения железа (III). Если в раствор ввести пирофосфат, фторид-ионы или ЭДТА, то ионы железа (III) образуют с ними очень устойчивые комплексы, которые уже не окисляют йодид-ионы. На этом основано устранение мешающего влияния железа (III) при йодометрическом определении меди (II). Ионы железа (III) с пирофосфат-ионами образуют комплекс $Fe(P_2O_7)_2^{5-}$ с константой устойчивости $3,5 \cdot 10^5$. В присутствии 0,2 моль/л раствора $Na_4P_2O_7$ формальный потенциал системы $Fe(P_2O_7)_2^{5-}/Fe^{2+}$ можно рассчитать по формуле

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - 0,0591 \lg(\beta_2 \cdot [P_2O_7^{4-}]^2),$$

$$E = 0,771 - 0,0591 \lg(3,5 \cdot 10^5 \cdot 0,2^2) = 0,527 \text{ В}.$$

Следовательно, потенциал системы $Fe(P_2O_7)_2^{5-}/Fe^{2+}, P_2O_7^{4-}$ менее положителен, чем потенциал системы $I_3^-/3I^-$, и йодид-ионы не окисляются ионами пирофосфатного комплекса железа (III).

Выполнение определения:

- 1) титрование анализируемого раствора раствором $Na_2S_2O_3$;
- 2) расчет граммowego содержания меди и железа в растворе.

Реагенты: исследуемый раствор, содержащий ионы меди (II) и железа (III); тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, 0,0500 моль-экв/л стандартный раствор; дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, 0,0500 моль-экв/л стандартный раствор; пирофосфат натрия $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$, 5 %-ный раствор; йодид калия KI, 20 %-ный раствор; хлороводородная кислота HCl, 1 моль/л раствор; серная

кислота H_2SO_4 , 1 моль/л раствор; индикатор крахмал, 1 %-ный раствор.

Ход анализа:

Титрование анализируемого раствора раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

1. Определение суммы железа и меди. Аликвотную часть анализируемого раствора 10,0 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 2 мл раствора HCl , 10 мл раствора KI , выдерживают 3 мин в темноте и титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски раствора. Затем добавляют несколько капель раствора крахмала и продолжают медленно титровать при перемешивании до тех пор, пока суспензия не станет белой. Получают $V_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

2. Определение меди. Аликвотную часть раствора 10,0 мл пипеткой переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 20 мл раствора пирогосфата натрия, 7 мл HCl , 10 мл раствора KI и оставляют на 3 мин в темном месте. Затем титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски раствора. Вводят несколько капель раствора крахмала и продолжают медленно титровать при перемешивании до тех пор, пока суспензия не станет белой. Получают $V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

Расчет граммового содержания меди и железа в растворе.

Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более, чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Рассчитывают граммовое содержание меди и железа в растворе по формуле

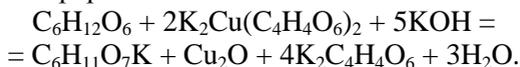
$$m_{\text{Cu}, \text{г}} = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \bar{V}_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot K_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{экв}}(\text{Cu}) \cdot 10^{-3} \cdot P,$$

$$m_{\text{Fe}, \text{г}} =$$

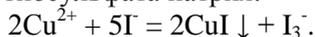
$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot (\bar{V}_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - \bar{V}_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)) \cdot K_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{экв}}(\text{Fe}) \cdot 10^{-3} \cdot P.$$

5.6.3.2.5. Определение глюкозы

Методика основана на восстановлении сахарами меди (II) до меди (I) из тартратного комплекса:



Соль меди и тартрат калия берут в 2 – 3-кратном избытке по отношению к глюкозе. После реакции избыток ионов меди восстанавливают йодидом в кислой среде и выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия:



Обязательно проводят контрольный опыт для определения концентрации меди (II) в исходном растворе. Количество меди, пошедшей на реакцию с глюкозой, находят по разности.

Выполнение определения:

- 1) подготовка пробы анализируемого вещества;
- 2) титрование полученного раствора глюкозы раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- 3) расчет процентного содержания сахара.

Реагенты: сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,04 моль/л раствор; тартрат калия $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, 0,5 моль/л раствор, приготовленный в присутствии щелочи; йодид калия KI, 5 %-ный раствор; серная кислота H_2SO_4 , 1 моль/л раствор; тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,0500 моль-экв/л стандартный раствор; крахмал, свежеприготовленный 1 %-ный раствор.

Ход анализа:

Подготовка пробы анализируемого вещества. Навеску анализируемого вещества (50 – 100 мг в пересчете на глюкозу) растворяют в мерной колбе вместимостью 100,0 мл.

Титрование полученного раствора глюкозы раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Пипеткой отбирают 10,0 мл приготовленного раствора в колбу для титрования, из бюретки добавляют 10,0 мл раствора сульфата меди, пипеткой вводят 3,0 мл тартрата калия и перемешивают. Образовавшийся темно-синий раствор нагревают на плитке, кипятят 2 – 3 мин. При этом выделяется желтый осадок, переходящий в красный. Раствор охлаждают под струей воды, добавляют 20 мл раствора йодида калия и 10 мл серной кислоты. Немедленно титруют желтоватую суспензию раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски. Вводят 3 – 5 капель раствора крахмала и продолжают титровать при взбалтывании до исчезновения синей окраски. Получают $V_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

Аналогично проводят контрольный опыт. Для этого из бюретки в колбу для титрования наливают 10,0 мл сульфата меди, пипеткой вводят 3,0 мл раствора тартрата калия, 20 мл раствора йодида калия и 10 мл серной кислоты. Полученный раствор титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски, затем вводят 3 – 5 капель раствора крахмала и дотитровывают до исчезновения синей окраски. Получают $V_2(Na_2S_2O_3)$.

Расчет процентного содержания глюкозы. Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Массу глюкозы (g) вычисляют по формуле

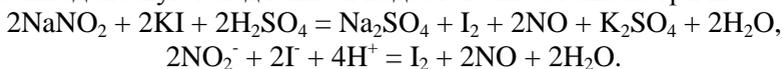
$$m = \frac{C(Na_2S_2O_3) \cdot (\bar{V}_2(Na_2S_2O_3) - \bar{V}_1(Na_2S_2O_3)) \cdot M_{\text{экв}}(\text{глюкозы}) \cdot P}{1000}$$

Процентное содержание сахара рассчитывают по формуле

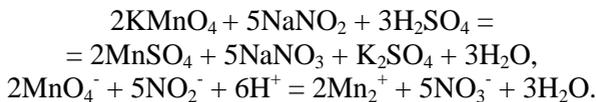
$$\omega_{\text{сахара}} = \frac{C(Na_2S_2O_3) \cdot (\bar{V}_2(Na_2S_2O_3) - \bar{V}_1(Na_2S_2O_3)) \cdot K_{Na_2S_2O_3} \cdot M_{\text{экв.}}(\text{глюкозы}) \cdot 10^{-3} \cdot P}{m_n} \cdot 100 \%$$

5.6.3.2.6. Определение нитрит-ионов

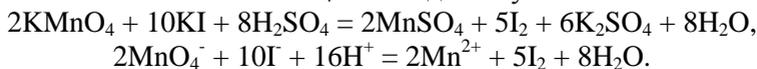
Нитрит-ионы напрямую с йодидом калия взаимодействуют медленно и недостаточно стехиометрично:



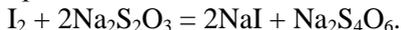
Поэтому определение проводят с использованием многостадийного процесса. Сначала к раствору приливают точный объем $KMnO_4$, взятый в избытке. При этом протекает реакция:



Затем избыток $KMnO_4$ взаимодействует с KI:



И наконец, выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия:



Выполнение определения:

- 1) титрование подготовленного раствора нитрит-ионов раствором $Na_2S_2O_3$;
- 2) расчет граммowego содержания нитрит-ионов в растворе.

Реагенты: исследуемый раствор, содержащий нитрит-ионы; тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, 0,0500 моль-экв/л стандартный раствор; перманганат калия $KMnO_4$, 0,100 моль-экв/л стандартный раствор; йодид калия KI , 10 %-ный раствор; индикатор крахмал, 1 %-ный коллоидный раствор.

Ход анализа:

Титрование подготовленного раствора нитрит-ионов раствором $Na_2S_2O_3$. Анализируемый раствор помещают в мерную колбу на 100,0 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают. В коническую колбу отбирают пипеткой 25,0 мл стандартного раствора $KMnO_4$, прибавляют 5 мл H_2SO_4 (1:4), вводят пипеткой 20,0 – 25,0 мл исследуемого разбавленного раствора и выдерживают 2 – 3 мин, затем прибавляют 10 мл 10 %-ного раствора KI , еще выдерживают в темном месте 10 мин и титруют 0,0500 молярной концентрации эквивалента раствором $Na_2S_2O_3$ до соломенно-желтой окраски, прибавляют 1 мл раствора крахмала и дотитровывают до обесцвечивания.

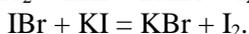
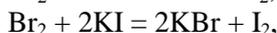
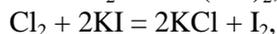
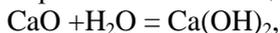
Расчет граммowego содержания нитрит-ионов в растворе.

Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более, чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Расчет граммowego содержания нитрит-ионов в растворе ведут по формуле

$$m_{NO_2^-} \cdot z = C\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right) \cdot (V_{KMnO_4} \cdot K_{KMnO_4} - \frac{\bar{V}_{Na_2S_2O_3} \cdot K_{Na_2S_2O_3}}{2}) \cdot M_0(NO_2^-) \cdot 10^{-3} \cdot P.$$

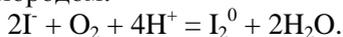
5.6.3.2.7. Приготовление раствора йода и определение его коэффициента поправки

Кристаллический йод обычно загрязнен различными примесями и не пригоден для приготовления рабочего раствора непосредственно из навески. Поэтому исходный препарат очищают возгонкой, для чего кристаллы йода растирают с небольшим количеством йодида калия и оксида кальция (для перевода примесей ICl , I^{Br} , ICl_3 , содержащихся в йоде, и для связывания примесей серной кислоты и воды):



Все работы с йодом следует проводить очень осторожно, так как рассыпанные кристаллы йода уже при комнатной температуре легко возгоняются, а пары йода отравляют воздух лаборатории и вызывают коррозию металлических частей приборов. От паров йода следует особенно оберегать весы. Поэтому все операции, связанные с пересыпанием йода, его возгонкой и т.п., нужно проводить только в вытяжном шкафу. Вносить йод в весовую комнату в открытых сосудах нельзя!

Растворимость йода в воде невелика ($\approx 0,2$ г/л), поэтому его титрованные растворы готовят растворением точной навески свободного I_2 в концентрированном растворе KI . В растворе при этом образуется комплексный ион $[\text{I}_3]^-$, не оказывающий влияния на величину стандартного потенциала редокс-системы. Раствор хранят в склянках из темного стекла с притертой пробкой. Титр раствора может увеличиться за счет окисления KI растворенным кислородом:



Процесс ускоряется в кислом растворе, на свету, при повышении температуры и в присутствии тяжелых металлов, играющих роль катализатора.

Для приготовления 1 л раствора 0,05 молярной концентрации эквивалента навеску 6,35 г I_2 с добавлением 20 –

25 г KI растворяют в необходимом количестве дистиллированной воды. $M_{\text{экв}}(I_2) = \frac{1}{2} M(I_2) = 127,4 \text{ г/моль-экв.}$

Коэффициент поправки устанавливают по первичным стандартам: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ или As_2O_3 .

Выполнение определения:

1) определение K раствора I_2 по раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ методом пипетирования;

2) расчет коэффициента поправки раствора I_2 .

Реагенты: йод I_2 , раствор с приблизительной концентрацией 0,05 моль-экв/л; тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, стандартный 0,0500 моль-экв/л раствор; индикатор крахмал, 1 %-ный коллоидный раствор.

Ход анализа:

Определение K раствора I_2 по раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ методом пипетирования. В коническую колбу для титрования отбирают пипеткой 15,0 – 25,0 мл 0,0500 моль-экв/л раствора I_2 и титруют 0,0500 моль-экв/л раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до светло-желтой окраски. Приливают 1 мл раствора крахмала и дотитровывают до обесцвечивания.

Расчет коэффициента поправки раствора I_2 . Усредняют значение объема титранта и рассчитывают K :

$$K_{I_2} = \frac{\bar{V}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot K_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{I_2}}.$$

5.6.3.2.8. Определение граммowego содержания сульфитов

Реакция между йодом и сульфит-ионами протекает сравнительно медленно, особенно в конце титрования, когда концентрация сульфит-ионов становится незначительной. Поэтому сульфиты определяют йодометрическим способом обратного титрования. К анализируемой пробе добавляют избыток стандартного раствора йода, после того как реакция между йодом и сульфит-ионами пройдет до конца, не прореагировавший йод титруют в присутствии крахмала стандартным раствором тиосульфата до исчезновения синей окраски раствора.

Выполнение определения:

1) титрование исследуемого раствора сульфит-ионов раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

2) расчет граммowego содержания сульфит-ионов в растворе.

Реагенты: йод I_2 , стандартный 0,0500 моль-экв/л раствор; тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, стандартный 0,0500 моль-экв/л раствор; индикатор крахмал, 1 %-ный коллоидный раствор.

Ход анализа:

Титрование исследуемого раствора сульфит-ионов раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Анализируемый раствор помещают в мерную колбу на 100,0 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают, отбирают аликвоту в коническую колбу, добавляют пипеткой 25,0 мл 0,0500 молярной концентрации эквивалента раствора I_2 , колбу закрывают часовым стеклом, содержимое перемешивают, дают постоять 5 – 10 мин в темном месте. Избыток раствора йода титруют 0,0500 молярной концентрации эквивалента раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до слабо-желтой окраски, затем титруемый раствор разбавляют приблизительно в два раза дистиллированной водой, добавляют крахмал и заканчивают титрование в момент обесцвечивания синей окраски раствора от одной капли титранта.

Расчет граммowego содержания сульфит-ионов в растворе.

Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Расчет граммowego содержания сульфит-ионов в растворе ведут по формуле

$$m_{\text{SO}_3^{2-}} = C\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) \cdot (V_{\text{I}_2} \cdot K_{\text{I}_2} - \bar{V}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot K_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) \cdot M_{\text{экв}}(\text{SO}_3^{2-}) \cdot 10^{-3} \cdot P.$$

5.6.3.2.9. Определение йодного числа

Йодное число N характеризует содержание ненасыщенных кислот, входящих в состав жира или масла. Величина N соответствует массе йода (ρ), связываемой 100 г жира. Большое йодное число свидетельствует о значительном содержании непредельных кислот.

Йод присоединяется к непредельным жирным кислотам; например, олеиновая кислота реагирует с йодом по уравнению



Реакция протекает медленно и ускоряется при замене йода смесью растворов йода и брома (бромистый йод BrI). Избыток йода титруют раствором тиосульфата натрия. Зная введенную массу йода, находят количество йода, вступившего в реакцию с непредельными кислотами.

Выполнение определения:

- 1) приготовление раствора Гануса;
- 2) подготовка пробы масла или жира;
- 3) титрование полученного раствора раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- 4) расчет йодного числа.

Реагенты: исследуемый образец масла или жира; хлороформ; раствор Гануса; йодид калия KI, 20 %-ный раствор; тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, стандартный 0,100 моль-экв/л раствор; индикатор крахмал, 1 %-ный коллоидный раствор.

Ход анализа:

Приготовление раствора Гануса. В 100 мл ледяной уксусной кислоты растворяют 13 г йода, добавляют 8,2 г брома ($\approx 2,6$ мл) и разбавляют ледяной уксусной кислотой до метки в мерной колбе на 1 л.

Подготовка пробы масла или жира. В коническую колбу отбирают 0,20 – 0,40 г масла или жира и растворяют в 10,0 мл хлороформа. Во вторую колбу помещают 10,0 мл хлороформа (контрольный раствор). В обе колбы вводят по 25,0 мл раствора Гануса, закрывают пробками, смоченными раствором йодида калия, нагревают на водяной бане до 30°C и оставляют в затемненном месте на 1 ч. Затем в обе колбы добавляют по 10,0 мл раствора йодида калия и по 50 мл дистиллированной воды, при этом образуется йод:



Титрование полученного раствора раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Избыток йода оттитровывают 0,100 моль-экв/л раствором тиосульфата натрия до появления желтой окраски. К титруемому раствору добавляют раствор крахмала и

продолжают титровать до исчезновения сине-фиолетовой окраски.

Расчет йодного числа. Йодное число (N , г $I_2/100$ г жира) вычисляют по формуле

$$N, \text{ г } I_2 / 100 \text{ г жира} = \frac{C(Na_2S_2O_3) \cdot (V_{Na_2S_2O_3}^{\text{контр.}} - V_{Na_2S_2O_3}^{\text{проба}}) \cdot M_{\text{эке}}(I_2) \cdot 10^{-3} \cdot 100}{m_n}$$

5.6.3.2.10. Определение массового содержания ацетона в технической уксусной кислоте

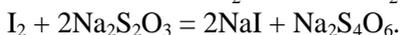
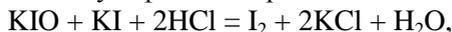
Ацетон взаимодействует в щелочной среде с гипойодидом с образованием йодоформа:



Итоговое уравнение можно записать следующим образом:



При последующем подкислении образуется йод, который оттитровывается тиосульфатом натрия:



Выполнение определения:

- 1) подготовка пробы анализируемого образца;
- 2) титрование полученного раствора раствором $Na_2S_2O_3$;
- 3) расчет массового содержания ацетона.

Реагенты: исследуемый образец технической уксусной кислоты; гидроксид натрия $NaOH$, 4 моль/л раствор; йод I_2 , стандартный 0,0500 моль-экв/л раствор; хлороводородная кислота HCl , 5 моль/л раствор; тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, стандартный 0,0500 моль-экв/л раствор; индикатор крахмал, 1 %-ный коллоидный раствор.

Ход анализа:

Подготовка пробы анализируемого образца. В коническую колбу помещают 10,0 мл анализируемого технического препарат уксусной кислоты, содержащего 0,01 – 0,03 моль/л ацетона, вводят 5 мл раствора $NaOH$ и 25,0 мл раствора йода. Колбу закрывают пробкой и оставляют на 10 мин, при этом окраска

йода исчезает (образуется бесцветный гипойодид) и постепенно выпадает белый с желтым оттенком осадок йодоформа.

Титрование полученного раствора раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Раствор подкисляют хлороводородной кислотой, образующийся избыток йода оттитровывают раствором тиосульфата натрия. Когда жидкость становится бледно-желтой, добавляют 0,5 мл раствора крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания. Одновременно в тех же условиях оттитровывают контрольную пробу, в которой анализируемый препарат уксусной кислоты заменяют равным объемом дистиллированной воды.

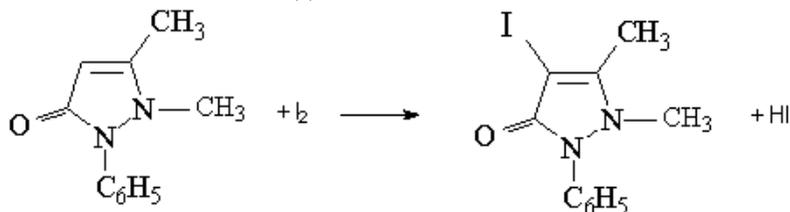
Расчет массового содержания ацетона. Массу ацетона в пробе вычисляют по формуле

$$m_{\text{ацетона}} = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot (V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\text{контр.}} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\text{проба}}) \cdot M_{\text{экв}}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) \cdot 10^{-3}.$$

5.6.3.2.11. Определение концентрации антипирина в растворе

Антипирин является лекарственным веществом, применяется при невралгиях, ревматизме, простудных и некоторых других заболеваниях. Этот препарат обладает болеутоляющим, жаропонижающим и противовоспалительным действием. Он уменьшает проницаемость капилляров и препятствует развитию воспалительных процессов. Антипирин при местном применении оказывает кровоостанавливающее действие.

Антипирин проявляет восстановительные свойства и способен окисляться йодом:



Избыток введенного йода затем оттитровывается тиосульфатом натрия.

Выполнение определения:

- 1) титрование анализируемого раствора антипирина;
- 2) расчет концентрации антипирина.

Реагенты: исследуемый раствор антипирина; йод I_2 , стандартный 0,0500 моль-экв/л раствор; гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$, 10 %-ный раствор; тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, стандартный 0,0500 моль-экв/л раствор; индикатор крахмал, 1 %-ный коллоидный раствор.

Ход анализа:

Титрование анализируемого раствора антипирина. В колбу для титрования помещают аликвоту 10,0 мл водного раствора антипирина, содержащую до 50 мг антипирина, добавляют 100 мл дистиллированной воды, 10 мл 10 %-ного раствора $NaHCO_3$ и 25,0 мл 0,05 моль-экв/л раствора I_2 . На 10 мин колбу с раствором оставляют в темном месте. Избыток йода оттитровывают 0,05 моль-экв/л раствором $Na_2S_2O_3$ до появления желтой окраски. К титруемому раствору добавляют раствор крахмала и продолжают титровать до исчезновения сине-фиолетовой окраски.

Расчет концентрации антипирина. Концентрацию антипирина (г/л) рассчитывали по формуле

$$C_{\text{антипирина}} = \frac{C(Na_2S_2O_3) \cdot (V_{I_2} \cdot K_{I_2} - V_{Na_2S_2O_3} \cdot K_{Na_2S_2O_3}) \cdot M_{\text{эки}}(C_{11}H_{12}N_2O) \cdot 10^{-3}}{V_p}$$

5.6.3.3. Дихроматометрия

Применение дихроматометрического метода основано на реакции:



Реальный потенциал полуреакции зависит от применяемой кислоты: в 1 моль/л HCl он равен 1,00 В, а в 2 моль/л H_2SO_4 – 1,11 В. При восстановлении дихромата в растворе образуются неустойчивые промежуточные соединения $Cr(V)$ и $Cr(IV)$, которые могут привести к возникновению индуцированных реакций.

В качестве стандартного раствора в дихроматометрии используют водные растворы дихромата или хромата калия. Можно применять также триоксид хрома, который растворяют в ледяной уксусной или концентрированной серной кислоте. Дихромат калия окисляет многие неорганические и органические вещества: ионы железа (II), марганца (III),

марганца (IV), ванадия (IV), вольфрама (III), молибдена (V), титана (III), олова (II), урана (III); арсенит-, йодид-ионы; спирты, глицерин, тиомочевину и др. Дихромат калия используется и для определения ряда окислителей: ионов ванадия (V), молибдена (IV), железа (III), кобальта (III), пероксида водорода и др. В этом случае пользуются вспомогательным раствором какого-либо восстановителя; чаще всего в качестве восстановителя используется соль Мора.

Преимущества дихроматометрического метода

- $K_2Cr_2O_7$ легко получить химически чистым. Стандартный раствор готовят по точной навеске (для очистки $K_2Cr_2O_7$ от примесей его дважды перекристаллизовывают из водного раствора; полученный препарат высушивают в сушильном шкафу при $150 - 200^\circ C$ и сохраняют в закрытой склянке. Высушенная соль негигроскопична, и ее можно использовать непосредственно для приготовления рабочего раствора. Для приготовления 1 л раствора 0,100 молярной концентрации эквивалента отвешивают на аналитических весах 4,9040 г $K_2Cr_2O_7$, навеску растворяют в воде и раствор разбавляют до 1 л).

- растворы $K_2Cr_2O_7$ устойчивы. Титр не изменяется в течение долгого времени независимо от температуры, действия O_2 или CO_2 воздуха и т.д.;

- титрование дихроматом калия можно проводить в солянокислой среде, тогда как титрование перманганатом в присутствии HCl невозможно из-за окисления хлорид-ионов;

- дихромат калия труднее, чем перманганат, восстанавливается органическими веществами, попадающими в дистиллированную или деионизированную воду;

- в отличие от более слабых окислителей, например йода, дихромат-ионы окисляют многие органические соединения;

- в ряде случаев титрование дихроматом можно проводить на холоде;

- кроме титрования восстановителей $K_2Cr_2O_7$ широко применяется для определения окислителей путем предварительного восстановления их солями железа (II) и

последующего титрования избытка Fe^{2+} стандартным раствором дихромата калия.

Недостатки хроматометрического метода

- дихромат калия менее сильный окислитель, чем перманганат, и поэтому он используется значительно реже;
- окислительно-восстановительная реакция с участием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ протекает относительно медленно. Скорость реакций повышается в сильноокислых средах, так как потенциал системы $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ возрастает по мере увеличения концентрации ионов водорода и ряда лигандов;
- конечную точку титрования по изменению окраски раствора, вызываемому избытком реагента, относительно трудно установить, поэтому титрование проводят предпочтительно индикаторным способом;

Безиндикаторный метод. Метод основан на изменении окраски титруемого раствора, вызываемым избытком реагента. При этом зеленый цвет, присущий ионам Cr^{3+} , переходит в желто-зеленый. Иногда изменение окраски вызывается окислением определяемого вещества, изменяющего окраску при действии дихромата.

Индикаторный метод. В основе метода лежит применение внутренних ред-окс индикаторов (дифениламин, дифениламиносульфокислота, фенилантраниловая кислота), хемилюминесцентных индикаторов (силоксен), а также внешних индикаторов (лейкометиленовый голубой).

- вследствие того что со многими восстановителями дихромат калия реагирует медленно, прямой метод титрования часто невозможен, поэтому применяют обратный метод титрования.

5.6.3.3.1. Определение граммowego содержания железа (II)

В основе определения железа (II) лежит реакция

$$6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}.$$

В процессе титрования повышается концентрация ионов Fe^{3+} , следовательно, возрастает потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, что приводит к преждевременному изменению окраски индикатора.

Поэтому в титруемый раствор добавляют H_3PO_4 , которая связывает Fe^{3+} в бесцветный комплекс и понижает потенциал системы. Растворы Fe^{2+} часто содержат Fe^{3+} , поэтому перед титрованием железо (III) восстанавливают до железа (II). Как правило, восстановление проводят раствором хлорида олова(II).

Выполнение определения:

1) титрование анализируемого раствора железа (II) раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;

2) расчет граммowego содержания железа в растворе.

Реагенты: исследуемый раствор, содержащий ионы железа (II); дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,100 моль-экв/л стандартный раствор; серная кислота H_2SO_4 , раствор 1:4; индикатор дифениламин, 1 %-ный раствор в концентрированной серной кислоте.

Ход анализа:

Титрование анализируемого раствора железа (II) раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Анализируемый раствор помещают в мерную колбу на 100,0 мл, разбавляют водой до метки. В коническую колбу для титрования помещают аликвотную часть анализируемого раствора, добавляют 5 капель индикатора дифениламина (дифениламиносульфоната натрия) и титруют раствором дихромата калия при перемешивании до появления сине-фиолетовой окраски (изменение окраски проходит через промежуточный зеленый цвет).

Расчет граммowego содержания железа в растворе.

Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более, чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Расчет граммowego содержания железа в растворе ведут по формуле

$$m_{\text{Fe}, \text{г}} = C\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot \bar{V}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot K_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot M_{\text{экв}}(\text{Fe}) \cdot P \cdot 10^{-3}.$$

5.6.3.3.2. Определение процентного содержания железа в рудах

Выполнение определения:

1) подготовка пробы руды для титрования;
2) титрование анализируемого раствора железа (II) раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;

3) расчет граммowego содержания железа в растворе.

Реагенты: исследуемый образец руды, содержащей железо; дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, 0,0500 моль-экв/л стандартный раствор; хлороводородная кислота HCl , растворы с концентрациями 1:4; 0,05 моль/л; концентрированная; азотная кислота HNO_3 , концентрированная; серная кислота H_2SO_4 , концентрированная; цинк металлический гранулированный; фосфорная кислота H_3PO_4 , концентрированная; дифениламин, 1 %-ный раствор в концентрированной серной кислоте.

Ход анализа:

Подготовка пробы руды для титрования. Точную навеску анализируемого материала (0,7 – 1 г) помещают в жаростойкий стакан вместимостью 300 мл, прибавляют 40 мл HCl (1:4), закрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании на песочной бане или электрической плитке с асбестом. Затем добавляют 2 – 5 мл азотной кислоты и продолжают нагревание. Растворение считается законченным, когда на дне стакана остается серовато-белый осадок, состоящий в основном из кремниевой кислоты. Выпаривают раствор досуха, остаток обрабатывают 10 мл концентрированной HCl и снова выпаривают раствор. Операцию выпаривания с концентрированной HCl повторяют два раза, затем добавляют 4 мл концентрированной HCl и разбавляют горячей водой примерно до 50 мл. Раствор отфильтровывают через фильтр с белой лентой в мерную колбу вместимостью 200,0 или 250,0 мл. Хорошо промывают фильтр горячей 0,05 моль/л HCl , охлаждают, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Титрование анализируемого раствора железа (II) раствором $K_2Cr_2O_7$. Аликвотную часть раствора 10,0 мл пипеткой переносят в коническую колбу, добавляют 5 мл концентрированной HCl . Закрывают колбу маленькой воронкой, вносят в колбу 3 – 4 гранулы металлического цинка, нагревают на песочной бане или плитке с асбестом до обесцвечивания раствора и растворения цинка. Охлаждают содержимое колбы под струей воды, добавляют 3 – 4 мл серной кислоты, снова охлаждают, вводят 5 мл фосфорной кислоты, 15 – 20 мл воды, 2 – 4 капли раствора дифениламина и медленно титруют

раствором дихромата калия до появления синей окраски раствора.

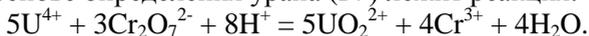
Расчет процентного содержания железа в руде.

Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более, чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Расчет процентного содержания железа в руде ведут по формуле

$$\omega_{Fe} = \frac{C\left(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7\right) \cdot \bar{V}_{K_2Cr_2O_7} \cdot K_{K_2Cr_2O_7} \cdot M_{экв}(Fe) \cdot P \cdot 10^{-3}}{m_n}$$

5.6.3.3.3. Определение граммowego содержания урана (IV) в растворе

В основе определения урана (IV) лежит реакция:



Реакция происходит в кислой среде.

Выполнение определения:

- 1) титрование анализируемого раствора урана (IV) раствором $K_2Cr_2O_7$;
- 2) расчет граммowego содержания урана в растворе.

Реагенты: исследуемый раствор, содержащий ионы урана (IV); дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, 0,100 моль-экв/л стандартный раствор; серная кислота H_2SO_4 , раствор 1:4; фосфорная кислота H_3PO_4 , концентрированная; хлорид железа (III) $FeCl_3$, 2 моль/л раствор; индикатор дифениламиносульфонат натрия, 1 %-ный водный раствор.

Ход анализа:

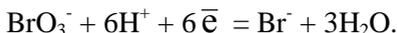
Титрование анализируемого раствора урана (IV) раствором $K_2Cr_2O_7$. Анализируемый раствор помещают в мерную колбу на 100,0 мл, разбавляют водой до метки. В коническую колбу для титрования помещают аликвотную часть анализируемого раствора, добавляют 20 мл раствора серной кислоты (1:4), 2 мл 2 моль/л раствора хлорида железа (III) (используется как катализатор), 15 мл концентрированного раствора H_3PO_4 , 5 капель индикатора дифениламиносульфоната натрия и титруют раствором дихромата калия при перемешивании до появления фиолетовой окраски.

Расчет граммowego содержания урана в растворе.
 Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более, чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Расчет граммowego содержания урана в растворе ведут по формуле

$$m_{U, \text{г}} = C \left(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7 \right) \cdot \bar{V}_{K_2Cr_2O_7} \cdot K_{K_2Cr_2O_7} \cdot M_{\text{экв}}(U) \cdot P \cdot 10^{-3}.$$

5.6.3.4. Броматометрия

Броматометрия является одним из методов редоксиметрии, в котором используются реакции окисления бромат-ионом BrO_3^- . В кислой среде бромат-ионы восстанавливаются до бромида:



Бромат калия является сильным окислителем ($E_{BrO_3^- / Br^-}^0 = 1,45 \text{ В}$), однако скорость реакции окисления их недостаточно велика. Для ускорения реакции титрование ведут в нагретом ($50 - 60^\circ\text{C}$) и сильноокислом растворе. При титровании первая избыточная капля бромата калия вступает в реакцию с получающимися в растворе бромид-ионами, выделяя свободный бром, который окрашивает раствор в бледно-желтый цвет:



Получаемая окраска весьма слаба, и точку эквивалентности по ней точно фиксировать нельзя. Известно, что некоторые органические красители могут необратимо окисляться свободным бромом, и окрашенный ими раствор при этом обесцвечивается. В броматометрии чаще используют кислотно-основные индикаторы: метиловый оранжевый и метиловый красный. При работе с этими индикаторами приходится считаться с необратимостью процесса, так как окраска может исчезнуть (особенно при быстром введении $KBrO_3$) до достижения точки эквивалентности. Поэтому в конце титрования прибавляют еще несколько капель индикатора. При повторных же титрованиях индикатор вводят в раствор лишь после того, как прибавлен почти весь требуемый объем раствора $KBrO_3$.

Броматометрию применяют для определения мышьяка (III), сурьмы (III), таллия (I) и гидразина в кислой среде, олова (II) и меди (I) в инертной атмосфере, многих других неорганических и органических соединений (фенолов, аминов, аскорбиновой кислоты).

Стандартный раствор бромата калия обычно готовят, пользуясь точной навеской чистого препарата бромноватистоокислого калия $KBrO_3$, который легко очищается от примесей перекристаллизацией из водного раствора. Перекристаллизованную соль высушивают в сушильном шкафу при $150 - 180^\circ C$ в течение 2 – 3 ч и сохраняют в закрытой склянке. При необходимости концентрацию раствора устанавливают йодометрическим методом. Раствор устойчив при хранении. Часто при приготовлении раствора к нему прибавляют избыток $KBrO_3$, чтобы при титровании в кислой среде облегчить выделение брома.

Преимущества броматометрического метода

- бромат-бромидные растворы можно применять не только для определения восстановителей и окислителей, но и для анализа органических ненасыщенных, ароматических и гетероциклических соединений, а также для косвенного определения разнообразных ионов, осаждаемых в виде нерастворимых соединений, например в виде оксихинолятов;

- в отличие от стандартных растворов йода или брома, применяемых для анализа тех же соединений, растворы бромата калия устойчивы и не изменяют своего титра в течение продолжительного времени. Поэтому получаются более надежные результаты анализа;

- при введении в бромат-бромидную смесь ионов ртути (II) увеличивается потенциал системы бром-бромид вследствие образования устойчивых комплексных ионов $[HgBr_4]^{2-}$. В этом случае потенциал системы $E_{2Br_2 / HgBr_4}^0$

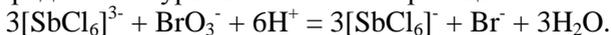
превышает потенциал $E_{BrO_3^- / Br^-}^0$, поэтому происходит окисление таких ионов и соединений, которые в отсутствие ионов ртути не окисляются бромат-бромидной смесью. Так, Cr^{3+} легко окисляется до Cr^{6+} в присутствии Hg^{2+} .

Недостатки броматометрического метода

- вода, присутствующая в растворе или образующаяся в процессе титрования неводных растворов, мешает определению многих органических соединений;
- окисление некоторых органических соединений сопровождается нежелательными побочными реакциями гидролиза, замещения и присоединения, вызываемых действием ионов воды и элементарного брома;
- в ряде случаев реакции KBrO_3 с органическими веществами не всегда протекают строго в стехиометрических отношениях, что приводит к искажению конечных результатов анализа.

5.6.3.4.1. Определение граммowego содержания сурьмы (III)

Определение сурьмы основано на реакции



Выполнение определения:

- 1) титрование анализируемого раствора сурьмы (III) раствором KBrO_3 ;
- 2) расчет граммowego содержания сурьмы в растворе.

Реагенты: исследуемый кислый раствор, содержащий ионы сурьмы (III); бромат калия KBrO_3 , 0,100 моль-экв/л стандартный раствор; хлороводородная кислота HCl , концентрированный раствор; индикатор метиловый оранжевый, 0,1 %-ный раствор.

Ход анализа:

Титрование анализируемого раствора сурьмы (III) раствором KBrO_3 . Анализируемый раствор помещают в мерную колбу на 100,0 мл, доводят дистиллированной водой до метки. В коническую колбу для титрования помещают аликвоту исследуемого кислого раствора, нагревают до 60°C , добавляют одну каплю индикатора метилового оранжевого и медленно титруют при интенсивном перемешивании раствором бромата калия до обесцвечивания. Раствор снова нагревают, добавляют еще одну каплю индикатора и, если раствор не обесцвечивается, продолжают титрование до исчезновения окраски. Первое титрование ориентировочное. При повторном титровании

раствор задачи нагревают до 60°C и затем приливают из бюретки раствор бромата калия на 1 мл меньше, чем было израсходовано при первом ориентировочном титровании. Раствор снова нагревают, прибавляют индикатор (1 – 2 капли) и медленно титруют при перемешивании до обесцвечивания.

Расчет граммowego содержания сурьмы в растворе.
Титрование повторяют несколько раз. Из трех сходящихся результатов (отличающихся не более чем на 0,1 мл) вычисляют среднее значение объема титранта. Расчет граммowego содержания сурьмы в пересчете на оксид сурьмы и сурьмянистую кислоту в растворе ведут по формулам:

$$m_{\text{Sb}_2\text{O}_3}, \text{г} = C\left(\frac{1}{6} \text{KBrO}_3\right) \cdot \bar{V}_{\text{KBrO}_3} \cdot K_{\text{KBrO}_3} \cdot M_{\text{экв}}(\text{Sb}_2\text{O}_3) \cdot P \cdot 10^{-3};$$

$$m_{\text{H}_3\text{SbO}_3}, \text{г} = C\left(\frac{1}{6} \text{KBrO}_3\right) \cdot \bar{V}_{\text{KBrO}_3} \cdot K_{\text{KBrO}_3} \cdot M_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{SbO}_3) \cdot P \cdot 10^{-3}.$$

5.6.3.4.2. Определение концентрации фенола в растворе

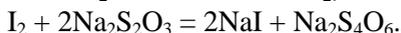
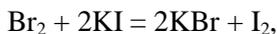
Большое практическое применение имеет броматометрическое определение фенола. Определение фенола основано на том, что в анализируемый раствор фенола вводится избыток бромид-броматной смеси, которая в кислой среде выделяет свободный бром:



Образующийся бром реагирует с фенолом:



При добавлении к этому раствору йодида калия избыточный, не прореагировавший бром окисляет йодид до йода, который титруют стандартным раствором тиосульфата натрия:



Выполнение определения:

- 1) приготовление бромид-броматной смеси;
- 2) подготовка пробы фенола;
- 3) титрование полученного раствора стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- 4) расчет концентрации фенола в растворе.

Реагенты: исследуемый раствор, содержащий фенол; бромид-броматная смесь; серная кислота H_2SO_4 , 1 моль/л раствор; йодид калия KI, кристаллический, «ч.д.а.»; индикатор крахмал, 1 %-ный коллоидный раствор.

Ход анализа:

Приготовление бромид-броматной смеси. Бромид-броматную смесь можно приготовить следующим способом: 0,334 г $KBrO_3$ и 1,2 г KBr растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки в мерной колбе вместимостью 500 мл, в этом случае концентрация приблизительно равна 0,024 моль/л. Для получения такой же концентрации раствор можно приготовить из фиксанала $KBrO_3 - KBr$ 0,1 моль-экв/л, но в этом случае содержимое запаянной ампулы нужно растворить в 4 л дистиллированной воды.

Подготовка пробы фенола. Для анализа отбирают пипеткой в коническую колбу для титрования аликвоту (10,0 мл) раствора, содержащего 0,02 – 0,4 г/л фенола. Прибавляют 25,0 мл (пипеткой) бромид-броматной смеси, 10 мл 1 моль/л раствора серной кислоты, закрывают пробкой и оставляют на 30 мин. Затем прибавляют 1 г йодида калия, взвешенного на технических весах, и снова закрывают пробкой.

Титрование полученного раствора стандартным раствором $Na_2S_2O_3$. Через 5 мин титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия, прибавляя в конце титрования (когда окраска раствора станет светло-желтой) 4 – 5 капель раствора крахмала. Титрование продолжают до исчезновения синей окраски раствора. Титрование повторяют три раза, находят средний результат V_1 .

Параллельно проводят контрольный опыт. В чистые конические колбы приливают дистиллированную воду в том же объеме, в каком был взят анализируемый раствор, прибавляют 25,0 мл бромид-броматный раствор, 10 мл 1 моль/л раствора серной кислоты, закрывают пробкой, выдерживают 30 мин, прибавляют 1 г йодида калия и также через 5 мин оттитровывают выделившийся йод тиосульфатом натрия. Титрование повторяют три раза, находят средний результат V_2 .

Расчет концентрации фенола в растворе. Расчет концентрации фенола в растворе (в мг/л) ведут по формуле

$$C_{C_6H_5OH}, \text{ мг/л} = \frac{C(Na_2S_2O_3) \cdot (V_2 - V_1) \cdot K_{Na_2S_2O_3} \cdot M_{экв}(C_6H_5OH)}{V_{\text{растворафеурола}}}$$

5.6.3.5. Вопросы для семинара

1. Кривые титрования. Чем определяется величина скачка на кривой титрования?

2. Способы обнаружения КТТ. Окислительно-восстановительные индикаторы.

3. Индуцированная реакция. Каталитические окислительно-восстановительные реакции, примеры. Автокаталитические реакции.

4. Йодометрия. Окислительно-восстановительная способность пары йод – йодид-ион.

5. Приготовление и установка титра раствора йода. Индикаторы, применяемые в йодометрии. Почему крахмал прибавляют в самом конце титрования?

6. Йодометрия. Приготовление и установка титра раствора тиосульфата натрия. Продукты реакции взаимодействия тиосульфата натрия с сильными и слабыми окислителями.

7. Йодометрическое определение меди, условия проведения определения. Условия йодометрического определения мышьяка (III), нитрит-ионов.

8. Перманганатометрия. Приготовление раствора $KMnO_4$ и установление титра этого раствора.

9. Определение железа по методу Мора. Определение железа по методу Циммермана – Рейнгарда. Вещества, применяющиеся для предварительного восстановления железа (III). Компоненты смеси Рейнгарда и их роль в процессе титрования железа (II).

10. Условия перманганатометрического определения пероксида водорода.

11. Достоинства и недостатки дихроматометрии по сравнению с другими методами окислительно-восстановительного титрования.

12. Броматометрия: стандартные вещества и индикаторы.

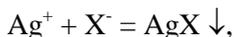
5.6.4. Седиметрическое (осадительное) титрование

Методы седиметрического титрования основаны на взаимодействии определяемого вещества с титрованным раствором осадителя, в результате протекания которого выпадает осадок. Конечная точка титрования чаще всего фиксируется индикатором.

В осадительном титровании используются реакции образования малорастворимых соединений, которые должны протекать количественно, стехиометрично, достаточно быстро и не давать побочных продуктов, искажающих результат титрования. В зависимости от состава малорастворимого соединения различают следующие методы осадительного титрования: аргентометрическое, меркурометрическое и тиоцианатометрическое.

5.6.4.1. Приготовление раствора нитрата серебра и определение его коэффициента поправки

Аргентометрией называют метод титриметрического анализа, основанный на реакции образования малорастворимых соединений серебра:



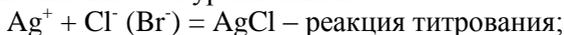
где X^- – Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- .

Раствор нитрата серебра готовят приблизительной концентрации, а затем устанавливают его титр по растворам хлорида натрия или хлорида калия. В целях экономии соли серебра часто используют растворы 0,0500 моль/л или 0,0200 моль/л. Для приготовления 1 л 0,0200 моль/л раствора AgNO_3 требуется навеска соли 3,3978 г. На технических весах берут навеску 3,4 г AgNO_3 и растворяют в воде. Титр раствора изменяется при длительном стоянии, особенно под действием органических примесей (волокна фильтровальной бумаги, пыли и т.д.). Действие света ускоряет восстановление серебра, поэтому растворы нитрата серебра хранят в склянках из темного стекла.

Коэффициент поправки рабочего раствора AgNO_3 устанавливают по стандартному 0,0200 моль/л раствору NaCl ,

приготовленному по точной навеске высушенного препарата, из расчета 1,1690 г NaCl в 1 л раствора.

Конечная точка титрования в аргентометрии устанавливается по **методу Мора**. Данный метод основан на титровании соли галогенида (хлоридов, бромидов) раствором AgNO₃ в присутствии K₂CrO₄ в качестве индикатора. Процесс титрования описывается уравнениями:



$$K_s^T (\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10},$$



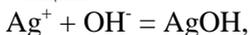
$$K_s^T (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2,45 \cdot 10^{-12}.$$

Таким образом, в момент полного связывания галогенид-ионов избыточная капля титранта AgNO₃ взаимодействует с CrO₄²⁻, окрашивая раствор над осадком AgCl в слабо-красный цвет (при большем избытке AgNO₃ образуется осадок Ag₂CrO₄ красного цвета). Необходимую концентрацию K₂CrO₄ определяют по величине $K_s^T (\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$.

В конечной точке титрования: $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s^T (\text{AgCl})} = 1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л. При данной концентрации $[\text{Ag}^+]$ осаждение Ag₂CrO₄ начнется при $[\text{CrO}_4^{2-}]$:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_s^T (\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{2,45 \cdot 10^{-12}}{(1,33 \cdot 10^{-5})^2} = 0,014 \text{ моль/л}.$$

Существенным ограничением метода Мора является необходимость проведения титрования в узких границах pH. Гидрохромат-ион HCrO₄⁻ имеет низкую константу кислотности ($3,2 \cdot 10^{-7}$), поэтому при pH ниже 7 концентрация хромат-ионов сильно понижается за счет протолитической реакции $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCrO}_4^-$ и, как следствие, возрастает ошибка титрования, так как требуется большее количество титранта (Ag⁺) для образования осадка галогенида серебра. При pH > 10 возможны побочные реакции:



Оптимальные значения pH при титровании по методу Мора находятся в интервале 7 – 9.

Выполнение определения:

1) определение K раствора AgNO_3 по раствору NaCl методом пипетирования;

2) расчет коэффициента поправки раствора AgNO_3 .

Реагенты: нитрат серебра AgNO_3 , раствор с приблизительной концентрацией $0,0200$ моль/л; хлорид натрия NaCl , стандартный $0,0200$ моль/л раствор; индикатор хромат калия K_2CrO_4 , $0,010$ моль/л раствор.

Ход анализа:

Определение K раствора AgNO_3 по раствору NaCl методом пипетирования. В коническую колбу отбирают пипеткой $25,0$ мл приготовленного $0,0200$ моль/л раствора NaCl и добавляют 1 – 2 капли насыщенного раствора K_2CrO_4 . Раствор хлорида натрия титруют AgNO_3 до появления слабой, но вполне ощутимой красно-коричневой окраски, которая сохраняется после сильного взбалтывания. Последние капли AgNO_3 прибавляют медленно, сильно перемешивая раствор с осадком.

Титрование нельзя проводить на прямом солнечном свете, так как осадок AgCl разлагается.

Расчет коэффициента поправки раствора AgNO_3 . Титрование повторяют несколько раз, усредняя три сходящихся результата:

$$K_{\text{AgNO}_3} = \frac{V_{\text{NaCl}} \cdot K_{\text{NaCl}}}{V_{\text{AgNO}_3}}$$

5.6.4.2. Определение граммowego содержания хлорид-ионов

Определение хлорид-ионов можно проводить как по методу Мора, так и по методу Фаянса.

При титровании по методу осаждения точка эквивалентности может быть определена при помощи так называемых адсорбционных индикаторов по методу Фаянса.

Процесс титрования хлоридов нитратом серебра в присутствии адсорбционного индикатора протекает следующим образом. До достижения точки эквивалентности, когда в растворе имеется избыток Cl^- -ионов, частицы осадка AgCl адсорбируют эти ионы и приобретают отрицательный заряд. В точке эквивалентности, когда $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]$, т.е. когда нет избытка ни тех, ни других ионов, частицы осадка нейтральны.

Как только добавлен избыток AgNO_3 и в растворе начинают преобладать ионы Ag^+ , частицы осадка адсорбируют эти ионы и становятся положительно заряженными, т.е. вблизи точки эквивалентности, при незначительном избытке Ag^+ -ионов, знак заряда частиц осадка изменяется. Ионы Ag^+ , адсорбированные осадком AgCl , притягивают к поверхности осадка анионы органического основания (например, флуоресцеина). При этом наблюдается изменение окраски.

Адсорбционные индикаторы изменяют окраску не в растворе, а на поверхности осадка.

В качестве адсорбционного индикатора на Cl^- часто используют флуоресцеин, который является слабой кислотой и в растворе диссоциирован. Вблизи точки эквивалентности анион флуоресцеина адсорбируется осадком и окрашивает последний в красно-розовый цвет.

Выполнение определения:

1) титрование анализируемого раствора, содержащего хлорид-ионы, раствором AgNO_3 ;

2) расчет граммowego содержания хлоридов в растворе.

Реагенты: исследуемый раствор, содержащий хлорид-ионы; нитрат серебра AgNO_3 , 0,0200 моль/л стандартный раствор; индикатор флуоресцеин, 0,1 %-ный спиртовый раствор.

Ход анализа:

Титрование анализируемого раствора, содержащего хлорид-ионы, раствором AgNO_3 . Анализируемый раствор помещают в мерную колбу на 100,0 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают и отбирают аликвотную часть в коническую колбу для титрования, добавляют 2 – 3 капли индикатора и титруют раствором AgNO_3 до появления красно-розового цвета.

Расчет граммowego содержания хлоридов в растворе.

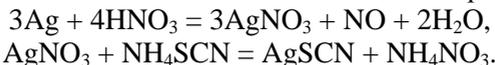
Титрование повторяют несколько раз, усредняя три сходящихся результата. Массу Cl^- рассчитывают по формуле

$$m_{\text{Cl}^-} = C(\text{AgNO}_3) \cdot \bar{V}_{\text{AgNO}_3} \cdot K_{\text{AgNO}_3} \cdot M_{\text{экв}}(\text{Cl}^-) \cdot 10^{-3} \cdot P.$$

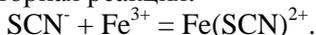
5.6.4.3. Определение процентного содержания серебра в сплавах

Метод основан на растворении навески сплава серебра в азотной кислоте и последующем титровании нитрата серебра

0,1 моль/л раствором тиоцианата аммония в присутствии железо-аммонийных квасцов в качестве индикатора:



При появлении первой избыточной капли титранта происходит индикаторная реакция:



Выполнение определения:

- 1) подготовка пробы сплава;
- 2) титрование полученного раствора, содержащего ионы серебра, раствором NH_4SCN ;
- 3) расчет процентного содержания серебра в сплаве.

Реагенты: исследуемый сплав серебра; азотная кислота HNO_3 , 20 %-ный раствор; тиоцианат аммония NH_4SCN , 0,0500 моль/л стандартный раствор; индикатор железо-аммонийные квасцы, 0,5 %-ный водный раствор.

Ход анализа:

Подготовка пробы сплава. Навеску сплава 1 – 2 г берут на аналитических весах, помещают ее в фарфоровую чашку и растворяют в 10 мл раствора азотной кислоты. Чашку накрывают часовым стеклом и ведут разложение при нагревании на водяной бане. После растворения сплава нагревание ведут до полного удаления оксидов азота. Полноту удаления оксидов азота проверяют стеклянной палочкой, смоченной сернокислым раствором дифениламина. Затем добавляют 20 мл дистиллированной воды и фильтруют содержимое чашки в мерную колбу на 250 мл через фильтр с «синей» лентой. Фильтр тщательно промывают водой. Объем раствора в колбе доводят до метки и перемешивают.

Титрование полученного раствора, содержащего ионы серебра, раствором NH_4SCN . Аликвоту полученного раствора помещают в коническую колбу для титрования, добавляют 2 – 3 капли индикатора железо-аммонийных квасцов и титруют раствором NH_4SCN до появления не исчезающего красного окрашивания.

Расчет процентного содержания серебра в сплаве. Титрование повторяют несколько раз, усредняя три сходящихся

результата. Содержание серебра в сплаве рассчитывают по формуле

$$\omega_{Ag} = \frac{C(NH_4SCN) \cdot \bar{V}_{NH_4SCN} \cdot K_{NH_4SCN} \cdot M_{экр}(Ag) \cdot 10^{-3} \cdot P}{m_n} \cdot 100 \% .$$

5.6.4.4. Приготовление раствора нитрата ртути (I) и определение его коэффициента поправки

Меркурометрия основана на реакции образования малорастворимых соединений ртути (I):



где X^- – Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- .

Рабочим раствором является титрованный раствор нитрата ртути (I). Рабочий раствор $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 0,0500 молярной концентрации эквивалента готовят растворением этой соли в 0,2 моль/л HNO_3 , учитывая, что

$$M_{экр}(Hg_2(NO_3)_2) = \frac{M(Hg_2(NO_3)_2)}{2}.$$

Преимущества метода меркурометрического титрования

- $K_s^T(Hg_2Cl_2) \leq K_s^T(AgCl)$ и неоттитрованных Cl^- -ионов остается меньше, чем при аргентометрическом титровании;
- существует возможность определения галогенидов в сильноокислых средах.

Недостатком этого метода является использование сильно ядовитой соли ртути (I).

В качестве индикатора можно применять дифенилкарбазон, дифенилкарбазид, которые в конечной точке титрования дают сине-фиолетовое окрашивание осадка или раствор тиоцианата железа до исчезновения окраски от избыточной капли $Hg_2(NO_3)_2$. Отдельно определяют поправку на индикатор: для этого к 25,0 мл дистиллированной воды прибавляют 0,5 мл NH_4SCN и 0,5 мл 5 %-ного раствора $Fe(NO_3)_3$ и титруют раствором $Hg_2(NO_3)_2$. Эту поправку вычитают из объема рабочего раствора, затраченного на титрование Cl^- -ионов.

Коэффициент поправки раствора устанавливают после выдерживания раствора в течение суток, по стандартному

0,0500 моль/л раствору NaCl, приготовленному по точной навеске предварительно высушенного продажного препарата из расчета 1,1690 г NaCl в 1 л раствора.

Выполнение определения:

1) определение K раствора $Hg_2(NO_3)_2$ по раствору NaCl методом пипетирования;

2) расчет коэффициента поправки раствора $Hg_2(NO_3)_2$.

Реагенты: нитрат ртути (I) $Hg_2(NO_3)_2$, раствор с приблизительной концентрацией 0,05 моль-экв/л; хлорид натрия NaCl, стандартный 0,0500 моль-экв/л раствор; индикатор дифенилкарбазон, 1 %-ный спиртовой раствор.

Ход анализа:

Определение K раствора $Hg_2(NO_3)_2$ по раствору NaCl методом пипетирования. В коническую колбу отбирают пипеткой 25,0 мл приготовленного 0,0500 моль/л раствора NaCl, прибавляют 4 – 5 капель HNO_3 ($d = 1,2$ г/см³), 5 мл хлороформа (для лучшей коагуляции осадка), 3 – 4 капли раствора индикатора дифенилкарбазона и титруют рабочим раствором $Hg_2(NO_3)_2$ при тщательном перемешивании до сине-фиолетовой окраски осадка.

Расчет коэффициента поправки раствора $Hg_2(NO_3)_2$. Титрование повторяют несколько раз, усредняя три сходящихся результата:

$$K_{Hg_2(NO_3)_2} = \frac{V_{NaCl} \cdot K_{NaCl}}{V_{Hg_2(NO_3)_2}}$$

5.6.4.5. Определение граммowego содержания хлорид-ионов

Выполнение определения:

1) титрование анализируемого раствора, содержащего хлорид-ионы, раствором $Hg_2(NO_3)_2$;

2) расчет граммowego содержания хлоридов в растворе.

Реагенты: исследуемый раствор, содержащий хлорид-ионы; нитрат ртути (I) $Hg_2(NO_3)_2$, 0,0500 моль-экв/л стандартный раствор; индикатор дифенилкарбазон, 1 %-ный спиртовой раствор.

Ход анализа:

Титрование анализируемого раствора, содержащего хлорид-ионы, раствором $Hg_2(NO_3)_2$. Анализируемый раствор

помещают в мерную колбу на 100,0 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают и отбирают аликвотную часть в коническую колбу для титрования. В колбу прибавляют 4 – 5 капель HNO_3 ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$), 5 мл хлороформа (для лучшей коагуляции осадка), 3 – 4 капли раствора индикатора дифенилкарбазона и титруют рабочим раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ при тщательном перемешивании до сине-фиолетовой окраски осадка.

Расчет граммowego содержания хлоридов в растворе.
 Определение проводят несколько раз, усредняя три сходящихся результата. Рассчитывают массу хлорид-ионов по формуле

$$m_{\text{Cl}^-} = C \left(\frac{1}{2} \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \right) \cdot \bar{V}_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2} \cdot K_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2} \cdot M_{\text{экс}}(\text{Cl}^-) \cdot 10^{-3} \cdot P.$$

5.6.4.6. Вопросы для семинара

1. Сущность метода осадительного титрования. Требования, предъявляемые к реакциям седиметрического титрования.

2. Кривая седиметрического титрования: точка стехиометричности, симметрия кривой.

3. Способы обнаружения конечной точки осадительного титрования.

4. Метод Мора. Условия применения (интервал рН, концентрация) хромата калия для обнаружения конечной точки титрования хлорид-ионов нитратом серебра. Возможность титрования галогенидов при совместном присутствии.

5. Сущность метода Фольгарда для определения ионов серебра и галогенид-ионов. Условия применения железоаммонийных квасцов в качестве индикатора по методу Фольгарда.

6. Адсорбционные индикаторы в методе седиметрического титрования. Как связана величина pK_a адсорбционного индикатора с интервалом рН, в котором возможно титрование с данным индикатором?

7. Погрешности седиметрического титрования.

8. Сущность меркурометрического титрования. Индикаторы, используемые в этом методе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бесков С.Д., Слизковская О.А. Аналитическая химия. 2-е изд. М.: Гос. учеб.-пед. изд-во М-ва просвещения РСФСР, 1958. 599 с.
2. Крешков А.П., Ярославцев А.А. Курс аналитической химии. Кн.2: Количественный анализ / под ред. А.П. Крешкова. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1975. 320 с.
3. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 т. / пер. с англ. М.: БИНОМ; Лаборатория знаний, 2011.
4. Основы аналитической химии: в 2 т.: учебник / Т.А. Большова и др.; под ред. Ю.А. Золотова. 5-е изд., стер. М.: Издательский центр «Академия», 2012. Т.1. 384 с.
5. Александрова Э.А., Гайдукова Н.Г. Аналитическая химия: в 2-х кн. Кн.1. Химические методы анализа: учебник и практикум. Москва: Юрайт, 2019. 537 с.
6. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии: в 2 кн. / пер. с англ; под ред. П.К. Агасяна. М.: Химия, 1978. 816 с.
7. Сусленникова В.М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. 5-е изд. Л.: Химия, 1973. 144 с.
8. Цитович И.К. Курс аналитической химии. 10-е изд., испр. и доп. СПб.: Лань, 2009. 496 с.
9. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа: учеб. пособие для вузов. Л.: Химия, 1984. 168 с.
10. Основы аналитической химии: практическое руководство / Ю.А. Барбалат и др.; под ред. Ю.А. Золотова, Т.Н. Шеховцовой, К.В. Осколка. 2-е изд. М.: Лаборатория знаний, 2018. 462 с.
11. Борисов А.Н., Тихомирова И.Ю. Аналитическая химия. Расчеты в количественном анализе: учебник и практикум для прикладного бакалавриата. Москва: Юрайт, 2019. 119 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Таблица 1

Критические значения Q-критерия

<i>n</i>	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Q_{крит}</i> (<i>P</i> = 90 %)	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41
<i>Q_{крит}</i> (<i>P</i> = 95 %)	0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,48	0,44	0,42

Таблица 2

Значения критерия Фишера (F-критерия) для вероятности *P* = 95 %

<i>f</i> ₁ \ <i>f</i> ₂	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88	245,95
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,43
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,70
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,86
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,62
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	3,94
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,51
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,22
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,01
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,85
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,72
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,62
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,53
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,46
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,40
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,35
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,31
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,27
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,23
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,20

Таблица 3

Значения коэффициента Стьюдента при различной доверительной вероятности

<i>f</i>	<i>P</i>							
	0,80	0,90	0,95	0,98	0,99	0,995	0,998	0,999
1	3,0770	6,3130	12,7060	31,820	63,656	127,656	318,306	636,619
2	1,8850	2,9200	4,3020	6,964	9,924	14,089	22,327	31,599
3	1,6377	2,35340	3,182	4,540	5,840	7,458	10,214	12,924
4	1,5332	2,13180	2,776	3,746	4,604	5,597	7,173	8,610
5	1,4759	2,01500	2,570	3,649	4,0321	4,773	5,893	6,863
6	1,4390	1,943	2,4460	3,1420	3,7070	4,316	5,2070	5,958
7	1,4149	1,8946	2,3646	2,998	3,4995	4,2293	4,785	5,4079
8	1,3968	1,8596	2,3060	2,8965	3,3554	3,832	4,5008	5,0413
9	1,3830	1,8331	2,2622	2,8214	3,2498	3,6897	4,2968	4,780
10	1,3720	1,8125	2,2281	2,7638	3,1693	3,5814	4,1437	4,5869
11	1,363	1,795	2,201	2,718	3,105	3,496	4,024	4,437
12	1,3562	1,7823	2,1788	2,6810	3,0845	3,4284	3,929	4,178
13	1,3502	1,7709	2,1604	2,6503	3,1123	3,3725	3,852	4,220
14	1,3450	1,7613	2,1448	2,6245	2,976	3,3257	3,787	4,140
15	1,3406	1,7530	2,1314	2,6025	2,9467	3,2860	3,732	4,072
16	1,3360	1,7450	2,1190	2,5830	2,9200	3,2520	3,6860	4,0150
17	1,3334	1,7396	2,1098	2,5668	2,8982	3,2224	3,6458	3,965
18	1,3304	1,7341	2,1009	2,5514	2,8784	3,1966	3,6105	3,9216
19	1,3277	1,7291	2,0930	2,5395	2,8609	3,1737	3,5794	3,8834
20	1,3253	1,7247	2,08600	2,5280	2,8453	3,1534	3,5518	3,8495
21	1,3230	1,7200	2,2,0790	2,5170	2,8310	3,1350	3,5270	3,8190
22	1,3212	1,7117	2,0739	2,5083	2,8188	3,1188	3,5050	3,7921
23	1,3195	1,7139	2,0687	2,4999	2,8073	3,1040	3,4850	3,7676
24	1,3178	1,7109	2,0639	2,4922	2,7969	3,0905	3,4668	3,7454
25	1,3163	1,7081	2,0595	2,4851	2,7874	3,0782	3,4502	3,7251

Таблица 4

Значения критерия Бартлета при различной доверительной вероятности

<i>f</i>	<i>P</i> , %			<i>f</i>	<i>P</i> , %		
	99	95	90		99	95	90
1	6,6	3,8	2,7	16	32,0	26,3	23,5
2	9,2	6,0	4,6	17	33,4	27,6	24,8
3	11,3	7,8	6,3	18	34,8	28,9	26,0
4	13,3	9,5	7,8	19	36,2	30,1	27,2
5	15,1	11,1	9,2	20	37,6	31,1	28,4
6	16,8	12,6	10,6	21	38,9	32,7	29,6
7	18,5	14,1	12,0	22	40,3	33,9	30,8
8	20,1	15,5	13,4	23	41,6	35,2	32,0
9	21,7	16,9	14,7	24	43,0	36,4	33,2
10	23,2	18,3	16,0	25	44,3	37,7	34,4
11	24,7	19,7	17,3	26	45,6	38,9	35,6
12	26,2	21,0	18,6	27	47,0	40,1	36,7
13	27,7	22,4	19,8	28	48,3	41,3	37,9
14	29,1	23,7	21,1	29	49,6	42,6	39,1
15	30,3	25,0	22,3	30	50,9	43,8	40,3

Таблица 5

Значения критерия Кохрена при доверительной вероятности 95 %

$f_1 \backslash f_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	0,9985	0,9750	0,9392	0,9057	0,8772	0,8534	0,8332	0,8159	0,8010	0,7880
3	0,9669	0,8709	0,7977	0,7457	0,7071	0,6771	0,6530	0,6333	0,6167	0,6025
4	0,9065	0,7679	0,6841	0,6287	0,5895	0,5598	0,5365	0,5175	0,5017	0,4884
5	0,8412	0,6838	0,5981	0,5441	0,5065	0,4783	0,4564	0,4387	0,4241	0,4118
6	0,7808	0,6161	0,5321	0,4803	0,4447	0,4184	0,3980	0,3817	0,3682	0,3568
7	0,7271	0,5612	0,4800	0,4307	0,3974	0,3726	0,3535	0,3384	0,3259	0,3154
8	0,6798	0,5157	0,4377	0,3919	0,3595	0,3362	0,3185	0,3043	0,2926	0,2829
9	0,6385	0,4775	0,4027	0,3584	0,3286	0,3067	0,2901	0,2768	0,2659	0,2568
10	0,6020	0,4450	0,3733	0,3311	0,3029	0,2823	0,2666	0,2541	0,2439	0,2353

Индикаторы

1. Метиловый оранжевый (*n*-диметиламиноазобензол сульфокислый, натриевая соль) $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ (ГОСТ 10816-64).

Препарат представляет собой кристаллический порошок оранжево-желтого цвета. Легко растворим в горячей воде, нерастворим в спирте. Растворы имеют желто-оранжевый цвет. Для целей титриметрии (кислотно-основного титрования) готовят 0,1 %-ный водный раствор. Интервал перехода окраски при рН от 3,0 до 4,4. Изменение окраски от красной к оранжево-желтой.

2. Метиловый красный (*n*-диметиламиноазобензол-2-карбоновая кислота) $C_{15}H_{15}O_2N_3$ (ГОСТ 5853-51).

Препарат представляет собой блестящие красновато-фиолетовые кристаллы или красно-бурый порошок; трудно растворим в воде, легко – в кипящем спирте, щелочном растворе. Для целей титриметрии (кислотно-основного титрования) готовят 0,1 %-ный спиртовой раствор. Интервал перехода окраски при рН от 4,4 до 6,2. Изменение окраски от красной к желтой.

3. Феноловый фталеиновый (4,4'-диоксифталофенон) $C_{20}H_{14}O_4$ (ГОСТ 5850-51).

Препарат представляет собой мелкокристаллический порошок белого цвета или со слегка желтоватым оттенком, растворимый в этиловом спирте и нерастворимый в воде. Для целей титриметрии (кислотно-основного титрования) готовят 1 %-ный спиртовой раствор. Интервал перехода окраски при рН от 8,2 до 10,0. Изменение окраски от бесцветной к красной.

4. Конго красный (динатриевая соль 4,4'-бис-(1-амино-4-сульфо-2-нафтилазо)бифенила) $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$ (ГОСТ 5552-50).

Препарат представляет собой порошок красновато-коричневого цвета, нерастворимый в органических растворителях, трудно растворимый в холодной и легко растворимый в горячей воде с образованием раствора красного цвета. Интервал перехода окраски при pH от 3,0 до 5,2. Изменение окраски от сине-фиолетовой к красной.

5. Крахмал растворимый α -D-248 (ГОСТ 10163-62).

Растворимый крахмал – первичный продукт гидролитического расщепления картофельного крахмала, полученный путем обработки последнего разбавленной соляной кислотой. Для целей аналитической химии применяется 0,5 %-ный раствор крахмала. Иногда для стабилизации раствора крахмала в него добавляют HgI_2 , ZnCl_2 , NaCl или глицерин.

6. Фенилантраниловая кислота (дифениламин-2-карбоновая кислота) $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (МРТУ 6-09-1648-64).

Препарат представляет собой бесцветный слегка желтоватый или сероватый кристаллический порошок. Для целей аналитической химии применяется 0,1 %-ный раствор фенилантраниловой кислоты в 0,2 %-ном растворе карбоната натрия. $E_{\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}}}^0 = 1,08 \text{ В}$. Окисленная форма – красно-фиолетовая, восстановленная – бесцветная.

7. Дифениламин $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$ (Гост 5825-70).

Препарат представляет собой мелкие кристаллы или чешуйки, легко растворимые в спирте или эфире. Для целей аналитической химии применяется 1 %-ный раствор дифениламина в концентрированной серной кислоте. $E_{\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}}}^0 = 0,76 \text{ В}$. Окисленная форма – фиолетовая, восстановленная – бесцветная.

8. Ферроин (ферро-о-фенантролин) $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NSNa}$ (ТУ РУ 2110-54).

Препарат представляет собой красный кристаллический порошок. $E_{Ind_{Ox}/Ind_{Red}}^0 = 1,06$ В. Окисленная форма – голубая, восстановленная – красная.

9. Вариаминовый синий В (4-амино-4-метоксибензиламин) $C_{13}H_{14}N_2O$.

Вариаминовый синий В – порошок сине-зеленого цвета, растворимый в воде. Для целей анализа используется 1 %-ный раствор в 0,1 моль/л растворе HCl. $E_{Ind_{Ox}/Ind_{Red}}^0 = 0,6$ В (при pH 2);

$E_{Ind_{Ox}/Ind_{Red}}^0 = 0,375$ В (при pH 6). Окисленная форма – синяя или красная, восстановленная – красная.

10. Пирокатехиновый фиолетовый (сульфопфталеин) $C_{19}H_{14}O_7S$ (МРТУ 6-09-2808-66).

Для целей анализа используется 0,1 %-ный водный раствор. Интервалы перехода окраски: при pH < 3 от желтой к синей; при pH > 3 от синей к розовой; при pH 6,5 от розовой к фиолетовой.

11. Кристаллический фиолетовый ({4-[бис-[*n*-(диметиламино)фенил]метилен]-2,5-циклогексадиен-1-илиден}диметиламмонийхлорид) $C_{25}H_{30}N_3Cl \cdot 9H_2O$.

Препарат представляет собой кристаллический порошок с бронзовым блеском, хорошо растворимый в воде и спирте с образованием интенсивно фиолетовых растворов. Для применения индикатора в неводных средах используют его 0,5 %-ный раствор в ледяной уксусной кислоте. Интервал перехода окраски при pH от 0,5 до 2,0. Изменение окраски от зеленой к синей.

12. Кислота сульфосалициловая $C_7H_6O_6S \cdot 2H_2O$ (ГОСТ 4478-68).

Препарат представляет собой белый кристаллический порошок или бесцветные кристаллы игольчатой формы. Для целей анализа используется 10 %-ный водный раствор.

13. Мулексид (аммонийная соль пурпуровой кислоты) $C_8H_4O_6N_5NH_4 \cdot H_2O$ (МРТУ 6-09-1254-64).

Препарат представляет собой порошок красно-бурого цвета. Для целей анализа используется 1 %-ный твердый раствор индикатора в хлориде калия или натрия.

14. Сульфарсазен (4-((4-(3-(2-арсоно-4-нитрофенил)триаз-2-енил)фенил)-дiazенил)бензолсульфонат натрия) $C_{18}H_{14}O_8N_6SAsNa$ (МРТУ 6-09-2827-66).

Представляет собой кирпично-красный порошок, растворимый в воде и в растворе буры, нерастворим в ацетоне, бензоле, хлороформе и тетрахлориде углерода. Для целей анализа используется 0,05 %-ный раствор 0,05 моль/л растворе буры.

15. Эриохромовый черный Т (1-(1-Окси-2-нафтилазо)-6-нитро-2-нафтол-4-сульфоокислота) $C_{20}H_{12}O_7N_3SNa$ (МРТУ 6-09-2304-65).

Представляет собой порошок черного цвета. Для целей анализа используется 1 %-ный твердый раствор индикатора в хлориде калия или натрия.

Учебное издание

Аликина Екатерина Николаевна

Аналитическая химия. Количественный анализ

Учебное пособие

Редактор *Е. В. Шумилова*
Корректор *В. Е. Пирожкова*
Компьютерная верстка *Е. Н. Аликиной*

Подписано в печать 29.01.2021. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 14,65. Тираж 150 экз. Заказ 9

Издательский центр
Пермского государственного
национального исследовательского университета.
614990 г. Пермь, ул. Букирева, 15

Отпечатано на ризографе ООО Учебный центр
«ИНФОРМАТИКА»
614990, Пермь, ул. Букирева, 15