



Кемеровский  
государственный  
университет

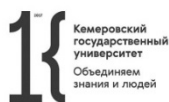
Объединяем  
знания и людей



О. В. Беляева, Н. С. Голубева, И. В. Тимощук  
А. К. Горелкина, Л. А. Иванова, Н. В. Гора

# **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

## **ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**



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

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.  
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Учебное пособие

Кемерово 2020

УДК 543(075.8)

ББК Г4я73

А 64

*Печатается по решению Научно-методического совета КемГУ*

**Рецензенты:**

к. ф. н., доцент, зав. кафедрой фармацевтической и общей химии  
Кемеровского государственного медицинского университета

**Е. М. Мальцева;**

к. х. н., доцент кафедры химии ФГБОУ ВО «Новосибирский  
государственный аграрный университет» **Ю. В. Соловьева**

А 64 Аналитическая химия. Химические методы анализа: учебное пособие / авторский коллектив: О. В. Беляева, Н. С. Голубева, И. В. Тимощук, А. К. Горелкина, Л. А. Иванова, Н. В. Гора; Кемеровский государственный университет. – Кемерово, 2020. – 175 с.

ISBN 978-5-8353-2664-8

Учебное пособие разработано по дисциплине «Аналитическая химия».

Пособие содержит основные понятия и разделы аналитической химии, теоретические основы титриметрического и гравиметрического методов анализа. Указаны области практического применения методов в пищевой промышленности.

Предназначается обучающимся вузов по направлениям подготовки 19.03.02 Продукты питания из растительного сырья, 19.03.03 Продукты питания животного происхождения, 19.03.04 Технология продукции и организации общественного питания, 19.03.01 Биотехнология, 27.03.02 Управление качеством

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

УДК 543(075.8)

ББК Г4я73

ISBN 978-5-8353-2664-8

© Авторский коллектив, 2020

© Кемеровский государственный университет, 2020

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие предназначено для студентов технологических специальностей пищевого профиля подготовки. Необходимость этого издания вызвана тем, что существующие учебники по аналитической химии ориентированы, в основном на учащихся химико-технологических, фармацевтических и сельскохозяйственных специальностей.

В пособии материал изложен так, чтобы студент увидел процесс химического анализа в целом: от отбора пробы до получения результатов анализа, способов их обработки и аналитической метрологии. Дана краткая история развития аналитической химии, её роль в производстве продуктов питания; приведены основные понятия качественного и количественного химических анализов, способы выражения состава и приготовления растворов, формулы расчета результатов анализа; теория методов титриметрического анализа: нейтрализации (кисотно-основного титрования), редоксиметрии (окислительно-восстановительного титрования), комплексонометрии, осаждения и гравиметрии. Указано применение каждого из них в пищевой промышленности.

Использование данного пособия при изучении аналитической химии будет способствовать формированию следующих компетенций:

- готовность осуществлять контроль соблюдения экологической и биологической безопасности сырья и готовой продукции;
- способность разрабатывать мероприятия по совершенствованию технологических процессов производства продукции питания различного назначения;
- способность использовать в практической деятельности специализированные знания фундаментальных разделов физики, химии, биохимии, математики для освоения физических, химических, биохимических, биотехнологических, микробиологических, теплофизических процессов, происхо-

дящих при производстве продуктов питания из растительного сырья;

- способность разрабатывать мероприятия по совершенствованию технологических процессов производства продуктов питания из растительного сырья;

- способность осуществлять технологический контроль соответствия качества производимой продукции и услуг установленным нормам;

- способность использовать знания о современной физической картине мира, пространственно-временных закономерностях, строении вещества для понимания окружающего мира и явлений природы.

При изложении материала учтена современная номенклатура химических соединений, современные общепринятые понятия и представления, для аргументации выводов использованы новые научные данные.

По форме изложения текст пособия адаптирован для студентов I–II курсов, еще недостаточно владеющих навыками самостоятельной работы с учебной литературой.

Раздел 1.1–1.4, 1.5.1, 1.6, 2.1 (совместно с Голубевой Н. С.) и 2.3 написаны Беляевой О. В., раздел 1.5 – Ивановой Л. А., раздел 2.2 – Голубевой Н. С., раздел 2.4 – Тимошук И. В., раздел 2.5 – Гора Н. В., раздел 3 – Горелкиной А. К.

Данное пособие можно рекомендовать и студентам вузов других нехимических специальностей.

## 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

☑ *Аналитическая химия* – это наука о методах и средствах определения, изучения состава, структуры химических систем, а также разделения и идентификации веществ. Предметом аналитической химии является решение общих проблем теории химического анализа, совершенствование существующих и разработка новых, более быстрых (экспрессных) и точных методов анализа.

### 1.1. ИЗ ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

С глубокой древности известны простейшие приемы качественного распознавания веществ по твердости, вкусу, цвету и запаху, а также несложные приемы их очистки с помощью перекристаллизации, фильтрования или перегонки.

Методы испытания благородных металлов были известны еще в древнем Египте и Греции. Первой получившей распространение методикой анализа этих металлов было *купелирование* – испытание огнем. Эта количественная методика предусматривает взвешивание анализируемого вещества до и после нагрева. Весы человечеству известны еще до времен античной цивилизации. Найденные гири для весов датируются 2600 г. до н. э.

Согласно общепринятой точке зрения, начальным рубежом, когда отдельные аналитические приемы оформились в научные методы, можно считать эпоху Возрождения.

На Руси уже в IX–X вв. умели определять чистоту некоторых металлов, например, серебра, в XVII–XVIII вв. – использовали так называемый *пробирный анализ*. Сохранились записи Петра I о выполнении им самим опытов по пробирному анализу руд.

Впервые термин *химический анализ* ввел английский ученый Роберт Бойль (1627–1691). Он описал реакции обна-

ружения серной и соляной кислоты действием солей кальция и серебра, применил природные красители в качестве индикаторов.

Аналитическая химия как самостоятельная наука начала формироваться лишь после работ М. В. Ломоносова (1711–1765), который открыл один из основных законов естествознания – закон сохранения массы веществ. Этот закон является теоретической основой химии как науки, а также количественного анализа.

Основы *весового* (гравиметрического) анализа – самого старого и наиболее логичного метода количественного анализа – заложены Т. Бергманом (1735–1784).

Последователь М. В. Ломоносова В. М. Севергин (1765–1826) предложил метод количественного анализа путем сравнения интенсивности окраски цветных растворов – колориметрический метод – и сформулировал сущность объемного анализа, в частности метода нейтрализации.

Основные приемы метода *объемного* анализа, разработанные французским ученым Гей-Люссаком (1778–1880) в 1830 г., широко стали входить в аналитическую практику лишь в 1860 г. Им же были введены в 1824 г. общепринятые теперь в химии термины *пипетка* (от французского *pipe* – трубка, *pipette* – трубочки) и *бюретка* (от французского *burette* – склянка), а также описана операция *титрования* в таком виде, как это делается сейчас.

Большое влияние на развитие аналитической химии оказало открытие периодического закона Д. И. Менделеевым (1834–1907). Это позволило аналитикам использовать аналогию в свойствах элементов для разработки новых реакций и методов определения вновь открываемых элементов. Весомым вкладом в теоретические основы аналитической химии явились гидратная теория растворов Д. И. Менделеева и теория электролитической диссоциации С. Аррениуса.

В 1859 г. Г. Кирхгоф (1824–1887) и Р. Бунзен (1811–1899) разработали спектральный анализ и превратили его в практический метод аналитической химии. Спектральный

анализ был первым из инструментальных методов анализа, положившим начало их бурному развитию.

1903 г. ознаменовался открытием русского ботаника и биохимика М. С. Цвета явления хроматографии, явившегося базой для развития разных вариантов хроматографического метода, развитие которого продолжается до сих пор.

В XX в. шло развитие как химических, так и инструментальных методов анализа. Развитие инструментальных методов происходило за счет создания уникальных приборов, позволяющих фиксировать индивидуальные свойства анализируемых компонентов. Значительным дополнением к титриметрическим методам было развитие комплексонометрического метода анализа, разработанного в 1945г. швейцарским химиком Г. Шварценбахом.

Работы многих российских ученых в области аналитической химии вошли в историю как крупнейшие достижения мировой химической науки. Следует, прежде всего, назвать имена Н. А. Тананаева, И. П. Алимарина, А. К. Бабко, Ю. А. Золотова и многих других.

В настоящее время аналитическая химия является междисциплинарной наукой, так как связана не только с химией, но с физикой и техникой. Связь аналитической химии с другими науками разнообразна. С одной стороны, аналитическая химия получает от различных научных дисциплин принципы и закономерности, на основе которых создаются методы анализа, технические приемы, способы регистрации аналитического сигнала, методы обработки результатов анализа. С другой – аналитическая химия обеспечивает многие науки методами и приборами, предопределяя в значительной степени успех этих наук.

## 1.2. ЗАДАЧИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Возможности аналитической химии широки. Это позволяет использовать ее для решения самых различных практических задач.

1. Развитие теории химических и физико-химических методов анализа, научное обоснование, разработка и совершенствование приемов и методов исследования.

2. Разработка методов разделения веществ и методов концентрирования микропримесей.

3. Совершенствование и разработка методов анализа природных веществ, окружающей среды, технических материалов и т. д.

4. Обеспечение химико-аналитического контроля в процессе проведения разнообразных научно-исследовательских работ в области химии и смежных областях науки, промышленности и техники.

5. Поддержание химико-технологических и физико-химических процессов производства на заданном оптимальном уровне на основе систематического химико-аналитического контроля всех звеньев промышленного производства.

6. Создание методов автоматического контроля технологических процессов, сочетающихся с системами управления на основе использования электронных вычислительных, регистрирующих, сигнализирующих, блокирующих и управляющих машин, приборов и аппаратов.

Химический анализ используют в современном химико-техническом контроле на предприятиях пищевой промышленности. Методы аналитической химии позволяют решать в *пищевой промышленности* следующие задачи.

1. Определение качества сырья.

2. Контроль процесса производства продуктов питания на всех его стадиях.

3. Контроль качества выпускаемой продукции.

4. Анализ отходов производства с целью их утилизации (дальнейшего использования).

5. Определение в сырье и пищевых продуктах токсичных (вредных) для организма человека веществ.

### ***Контрольные вопросы***

1. Что такое аналитическая химия?
2. Кем был впервые введен термин «химический анализ»?
3. Кто заложил основы весового анализа?
4. Кем были разработаны приемы и оборудование для объемного анализа?
5. Какие задачи ставит перед собой аналитическая химия?
6. Для решения каких задач аналитическая химия используется в пищевой промышленности?

### 1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Прежде всего, необходимо различать часто встречающиеся понятия *метод анализа* и *методика анализа*.

☑ **Метод анализа** – это сумма правил и приемов выполнения анализа, позволяющих определить химический состав и структуру веществ (систем). Это достаточно универсальный и теоретически обоснованный способ определения состава безотносительно к определяемому компоненту и анализируемому объекту. Например, термин *метод нейтрализации* показывает, что при анализе используется кислотно-основное взаимодействие.

☑ **Методика анализа** – это подробное описание всех этапов проведения анализа данного объекта с использованием выбранного метода. Указание определяемых компонентов, объекта анализа и применяемого метода в методиках обязательно. Например, для методики определения титруемой кислотности молока методом нейтрализации указаны компонент (титруемая кислотность), объект анализа (молоко) и метод анализа (метод нейтрализации).

Методы аналитической химии разнообразны, и их можно классифицировать по различным признакам.

Классификация, основанная на *свойствах* анализируемых веществ (систем), представлена на рисунке 1.

Классификация методов анализа может быть основана на *природе* обнаруживаемых или определяемых частиц (изотопный, элементный, структурно-групповой, молекулярный, вещественный, фазовый методы).

*Элементный анализ* позволяет определить в образце содержание каждого элемента независимо от того, в состав каких соединений или ионов он входит.

*Молекулярный анализ* – это обнаружение и определение химических соединений (например, анализ смеси газов).

*Функциональный (структурно-групповой) анализ* – определение функциональных групп соединений, например, карбоксильной, гидроксидной, аминной и др.



Рис. 1. Классификация методов на основе свойств анализируемых систем

*Фазовый анализ* — анализ включений в неоднородном объекте, например, в минералах.

*Вещественный анализ* позволяет определить в каких формах присутствует исследуемый компонент в анализируемом объекте и какое содержание этих форм.

Различают также *дискретный* (прерывистый) и *непрерывный анализ*. Последний проводят путем непрерывного измерения концентрации определяемого иона или молекулы в тех случаях, когда изменение этой концентрации может оказать влияние на окружающую среду, сохранность веществ или качество продуктов.

Классификация методов анализа может базироваться на *технике выполнения анализа* (табл. 1.), которая зависит от величины навески или объема раствора, взятого для анализа.

Если в *грамм-методе* применяют обычные пробирки, колбы и стаканы, то анализ *микрограмм-методом* проводят под микроскопом.

Таблица 1

**Классификация методов анализа в зависимости от техники выполнения анализа [1]**

Название	Количество вещества	
	г	см <sup>3</sup>
<i>Грамм-метод</i> (макроанализ)	1,0–10	10–10 <sup>2</sup>
<i>Сантимграмм-метод</i> (полумикроанализ)	0,05–0,5	1,0–10
<i>Миллиграмм-метод</i> (микроанализ)	10 <sup>-3</sup> –10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-1</sup> –10 <sup>-4</sup>
<i>Микрограмм-метод</i> (ультрамикроанализ)	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-4</sup> –10 <sup>-6</sup>
<i>Нанограмм-метод</i> (субмикроанализ)	10 <sup>-9</sup> –10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-7</sup> –10 <sup>-10</sup>
<i>Пикограмм-метод</i> (ультрасубмикроанализ)	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-10</sup>

В зависимости от цели анализа методы аналитической химии делятся на *качественные* и *количественные* (рис. 2).

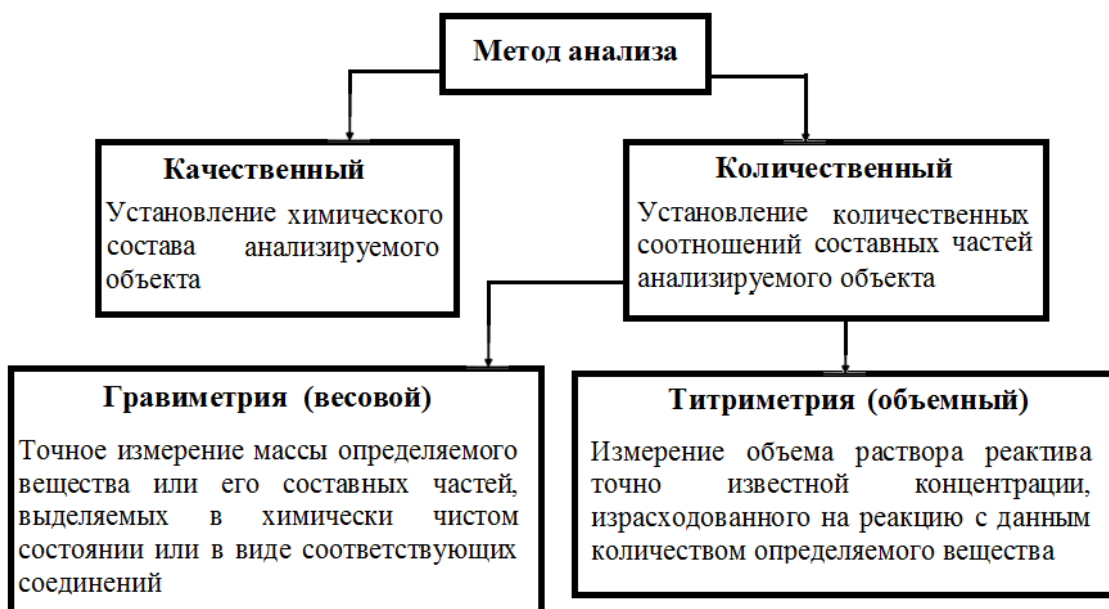


Рис. 2. Классификация методов на основе цели анализа

### ***Контрольные вопросы***

1. В чем разница между методом и методикой анализа?
2. Какие группы методов анализа рассматривает аналитическая химия?
3. Чем отличаются химические и инструментальные методы анализа?
4. Чем отличаются методы макроанализа и ультрамикрoанализа?
5. В чем разница между качественным и количественным анализом?

## 1.4. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Под химическим анализом понимают совокупность операций, проводимых с целью получения информации о химическом составе объекта. Несмотря на имеющиеся существенные различия методов аналитической химии, некоторые операции являются общими для количественного анализа в целом.

Прежде, чем проводить любой количественный анализ, следует выяснить, какую информацию необходимо получить, с *какой* целью и *какого* рода пробу предстоит проанализировать. Задача аналитика – предоставить результаты анализа, указав их точность и доверительные границы определения.

Химический анализ – сложный многостадийный процесс. Он состоит из следующих этапов: постановки задачи, выбора схемы анализа, отбора пробы, подготовки пробы к анализу, проведения измерения, обработки результатов измерений. Постановка задачи будет определять способ пробоподготовки, необходимое количество пробы, выбор метода анализа (с учетом его чувствительности, правильности и воспроизводимости), методы устранения мешающих влияний (при необходимости) и методики анализа. Стадии химического анализа представлены на рисунке 3.

**Постановка задачи** определяется необходимостью анализа какого-либо компонента в исследуемом объекте.

**Выбор метода анализа.** Для определения одного и того же компонента можно использовать разные методы анализа.

Выбирая метод анализа, необходимо четко знать цель анализа, задачи, которые при этом надо решить, оценить достоинства и недостатки доступных методов анализа. При выборе метода анализа необходимо учитывать ожидаемое содержание определяемого компонента, так как каждый метод характеризуется своей чувствительностью.

Выбрав метод анализа, приступают к разработке методики количественного определения вещества с его помощью.

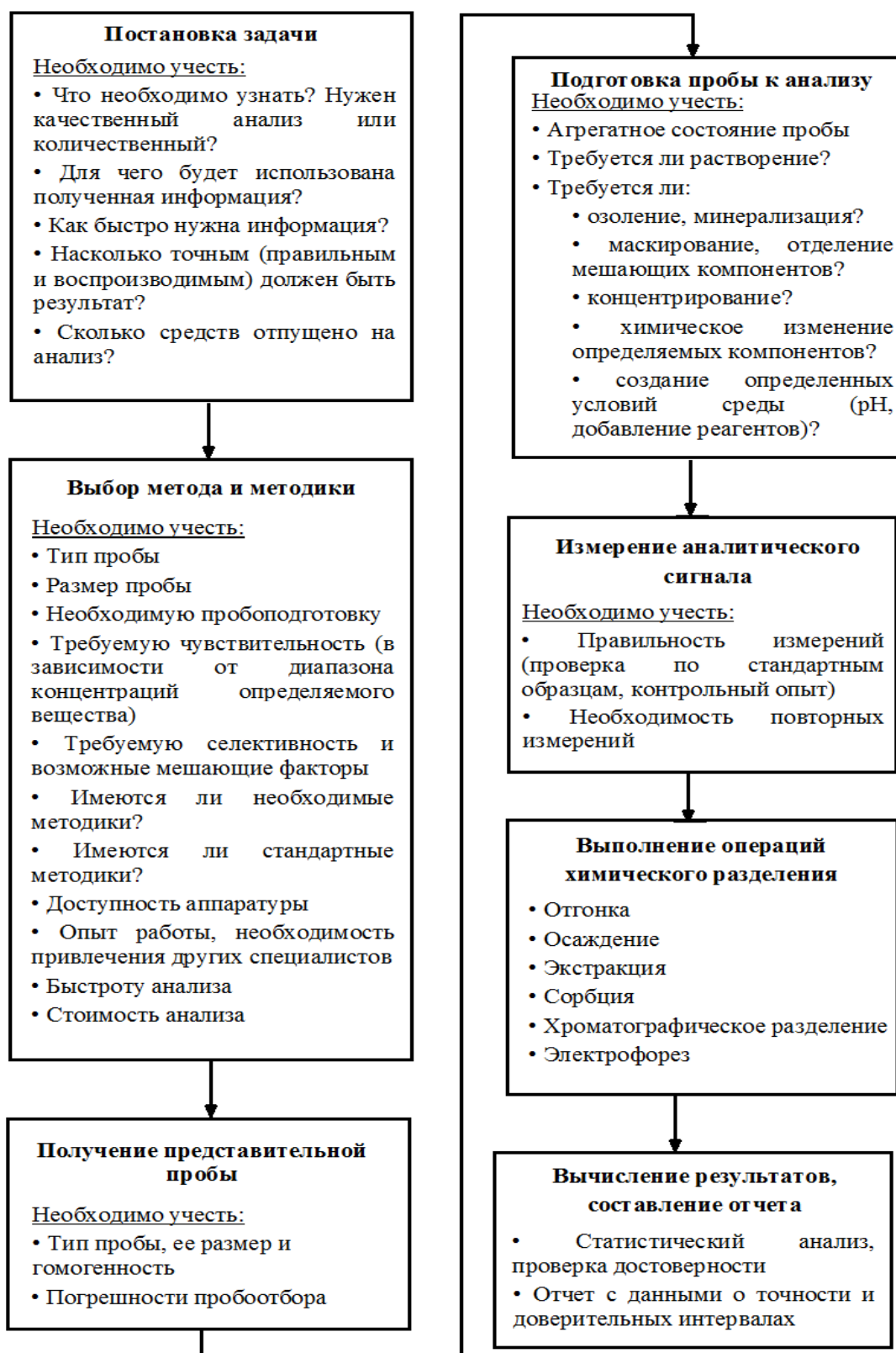


Рис. 3. Основные стадии химического анализа

**Отбор пробы к анализу.** Обычно для химического анализа используют лишь небольшую часть анализируемого объекта. Приемы и порядок отбора пробы и ее подготовка предписываются государственным стандартом (ГОСТом) на каждый объект исследования. Если размер объекта очень мал, то его исследуют целиком.

Исходный объект исследования может быть твердым, жидким или газообразным. По своему строению он может быть гомогенным или гетерогенным.

В случае *гомогенных* объектов для анализа может быть использована любая произвольно отобранная проба.

В случае *гетерогенной* пробы при определении среднего содержания анализируемого компонента используется специальная техника пробоотбора, чтобы полученная проба была *представительной*.

☑ **Средняя (представительная) проба** – это часть анализируемого объекта, небольшая по сравнению со всей его массой, средний состав и свойства которой идентичны (одинаковы) во всех отношениях его среднему составу. Различают генеральную, лабораторную и анализируемую пробу.

*Генеральная (первичная) проба* отбирается непосредственно из анализируемого объекта. Она формируется из серии *точечных* проб, ее масса составляет 1–50 кг.

*Точечная проба* – проба, взятая одновременно из определенной части нештучной продукции. Точечные пробы получают твердых, твердых и сыпучих продуктов отбирают шпателями, ножами или специальными щупами. Точечные пробы жидких и вязких продуктов отбирают черпаком определенной вместимостью.

После отбора генеральной пробы твердого вещества осуществляется ее *гомогенизация* (дробление и просеивание). Затем проводится *усреднение* пробы.

*Лабораторная проба* (от 25 г до 1 кг) отбирается из генеральной путем *перемешивания* и *сокращения*. Наиболее часто для этого используют *квартование*. Схема сокращения пробы квартованием представлена на рисунке 4.

Полученную лабораторную пробу делят на три части. Одну часть используют для предварительных испытаний, другую – непосредственно для анализа (*анализируемая проба*, 25–200 г), а третью сохраняют для возможных в будущем арбитражных анализов.

☑ При подготовке образца необходимо сохранить его свойства, не допустить потерь (например, влаги), разрушения или изменения соединений, входящих в его состав, а также попадания посторонних компонентов.

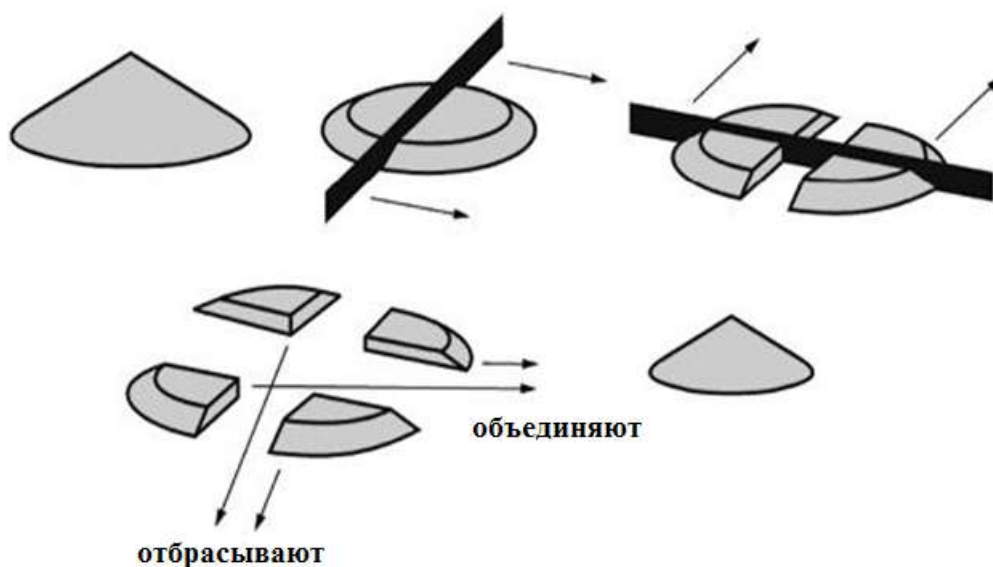


Рис. 4. Отбор пробы для анализа квартованием

**Подготовка пробы к анализу.** Подготовка пробы к анализу так же, как и отбор пробы, описываются в нормативной и технической документации.

При подготовке пробы к анализу можно выделить три основные стадии: *высушивание*, *разложение* (чаще с переводом пробы в раствор) и *устранение мешающих примесей*.

**Высушивание.** Анализируемый образец может содержать переменное количество воды, как химически не связанной (сорбированная вода), так и входящей в состав молекулярной или кристаллической структуры (кристаллизационная вода). Для получения правильных и воспроизводимых ре-

результатов анализа необходимо *высушить образец до постоянной массы* или *определить содержание воды*, результат анализа затем пересчитать на массу *сухого* образца. Длительность и температура высушивания образца зависят от его природы, их устанавливают заранее экспериментально. Чаще всего анализируемый образец высушивают в сушильных шкафах при температуре 105–120 °С. Иногда при высушивании сложных продуктов (пищевых продуктов, растений и т. д.) используют вакуумную сушку или микроволновое излучение, что сокращает время сушки от нескольких часов до нескольких минут.

**Разложение пробы.** Выбор способа разложения пробы и перевода ее в раствор зависит от *природы основы* (матрицы) *объекта* (неорганическая или органическая), *химического состава образца*, *химических свойств определяемого компонента*. Он также во многом определяется *целью анализа* и *выбранным аналитическим методом*.

Способы разложения делятся на *сухие* и *мокрые*. К первым относят термическое разложение, сплавление и спекание с различными веществами; ко вторым – растворение в различных растворителях (в основном кислотах и их смесях).

При анализе минеральной составляющей пробы с органической матрицей большинство объектов подвергают *минерализации* – освобождают от органических соединений *сухим* или *мокрым* *озолением*. Выбор способа озоления зависит от ряда условий. Сухое озоление не требует реактивов, позволяет использовать относительно большое количество образца (5–10 г), что важно при низком содержании определяемого элемента или низкой чувствительности метода, не требует постоянного наблюдения сотрудника. Однако возможны потери некоторых элементов, особенно в образцах, содержащих хлориды. Мокрое озоление, как правило, дает меньше потерь элементов, но требует чистых реактивов, большего внимания оператора и ограничено массой образца от 2 до 5 г.

В последнее время для минерализации проб используют ультрафиолетовое облучение, а также автоклавную подго-

товку проб, при которой минерализация происходит в герметичном объеме под давлением; иногда при этом используют окислительную среду.

**Устранение мешающих примесей.** В практике анализа применяемый метод определения нужных компонентов часто не обеспечивает надежных результатов без предварительного устранения мешающих компонентов. Устранить такие компоненты можно различными способами.

*Маскирование* – перевод мешающих веществ в такую форму, которая уже не оказывает влияния на результаты анализа. Для этого мешающие компоненты переводят в *малодиссоциирующее соединение* (прочный *осадок* или устойчивое *комплексное соединение*), концентрация ионов такого компонента в растворе резко понижается, и он не вступает в основную реакцию с реактивом. Если выпавший осадок мешает дальнейшему анализу, его отделяют *фильтрованием* или *центрифугированием*. Иногда для маскировки примесей добавляют окислитель или восстановитель, *изменяя степень окисления мешающего иона*.

Маскирование не всегда удастся осуществить, особенно при анализе многокомпонентных смесей. В этом случае используют экстракцию или хроматографическое разделение.

*Экстракция* – физико-химический процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями и соответствующий метод выделения, разделения и концентрирования веществ.

*Хроматография* – физико-химический метод разделения веществ, основанный на различном распределении компонентов анализируемой смеси между двумя фазами – подвижной и неподвижной. Неподвижной (стационарной) фазой обычно служит твердое вещество (сорбент) или пленка жидкости, нанесенная на инертный твердый носитель. Подвижная фаза представляет собой газ или жидкость, содержащие анализируемые компоненты и протекающие через неподвижную фазу. В зависимости от природы компонентов и силы взаимодействия их со стационарной фазой они переме-

щаются вдоль слоя сорбента с различной скоростью, и, таким образом, сложная смесь разделяется на отдельные компоненты.

Иногда возникает необходимость концентрирования компонента. *Концентрирование* – это процесс, в результате которого повышается отношение количества микрокомпонента к количеству макрокомпонента. Этот процесс используют, если концентрация микрокомпонента ниже предела обнаружения данным методом. Для этого проводят экстракцию органическими растворителями или выпаривание части растворителя.

**Получение и обработка аналитических данных.** На подготовленную пробу в ходе анализа воздействуют веществом – реактивом или каким-либо видом энергии. Это приводит к появлению аналитических сигналов (изменение окраски, появление нового излучения и др.). Появившийся сигнал можно регистрировать визуально или с использованием приборов. Полученные первичные аналитические данные используют для расчета результатов анализа. После вычисления результатов оценивают их достоверность (надежность), учитывая правильность используемого метода и статистически обрабатывая числовые данные.

### ***Контрольные вопросы***

1. Перечислите основные этапы химического анализа.
2. Чем отличаются генеральная, лабораторная и аналитическая пробы?
3. Какие этапы включает в себя подготовка пробы к анализу?
4. Почему необходимо проводить высушивание анализируемого образца?
5. В каком случае и как проводят минерализацию анализируемого образца?
6. Для чего и как используют маскирование?

## 1.5. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Все методы и методики анализа имеют свои метрологические характеристики, на основе которых и происходит сравнение, оценка и, в конечном итоге, выбор метода анализа в каждом конкретном случае.

### 1.5.1. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Подходящий метод анализа выбирают, сопоставляя чувствительность различных методов анализа, их селективность или универсальность, доступность, точность и т. д.

☑ **Чувствительность** метода или методики определяется тем минимальным количеством вещества, которое можно обнаруживать или определять данным методом, по данной методике.

☑ **Предел обнаружения** ( $C_{\text{мин.}}, p$ ) – это наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие определяемого компонента с заданной доверительной вероятностью.

☑ **Доверительная вероятность** ( $P$ ) – это доля случаев, в которых среднеарифметическое результата при данном числе определений будет находиться в определенных пределах. Это вероятность появления случайной ошибки. Она показывает, какое число опытов из 100 возможных дает результаты, которые считаются правильными в пределах заданной точности анализа. В аналитической химии, как правило, пользуются доверительной вероятностью  $P = 0,95$  (95 %).

☑ **Интервал определяемых содержаний** – это предусмотренная данной методикой область, в которой находятся значения определяемых количеств компонентов. При этом принято отмечать также *нижнюю границу определяемых содержаний* – наименьшее значение определяемого содержания, установленного данной методикой. За нижнюю границу

определяемого содержания принимают минимальное количество, которое можно определить с относительным стандартным отклонением ( $S_r$ ), не превышающим 0,33.

Наряду с нижней границей определяемых содержаний, важной характеристикой методики является и *верхняя граница определяемых содержаний* – наибольшее значение определяемого содержания компонента, анализируемого данной методикой. Ее наличие может быть обусловлено изученным интервалом концентраций или технической невозможностью измерения слишком больших значений аналитического сигнала, связанной с ограничениями измерительного прибора. Кроме того, иногда (например, при измерениях оптической плотности) в области высоких значений сигналов точность их измерения снижается.

☑ **Точность (правильность) анализа** – это близость полученных результатов к истинному значению определяемой величины. На практике за истинное принимают известное значение для *стандартного образца* или *контрольной пробы*.

☑ **Селективность анализа** характеризует возможность определения данного компонента в присутствии посторонних веществ.

☑ **Универсальность** – возможность обнаруживать многие компоненты из одной пробы одновременно.

☑ **Продолжительность анализа** – время, затрачиваемое на его выполнение.

☑ **Производительность анализа** – число параллельных проб, которые можно подвергнуть анализу за единицу времени.

## 1.5.2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

При проведении химического анализа обычно проводят несколько *параллельных определений* (как правило, 3–5). Средний результат таких определений называют *результатом анализа*. Отклонение результатов измерения от истинного значения измеряемой величины называют *погрешностью измерения*.

Все проводимые в ходе анализа измерения и операции вносят свой вклад в общую погрешность полученного результата. Например, в титриметрическом анализе общая погрешность измерения складывается из погрешностей определения концентрации рабочего вещества и титрования анализируемого раствора. Эти погрешности зависят от точности приготовления установочного вещества, правильности определения объема рабочего вещества по шкале бюретки и отбора аликвотной части анализируемого вещества, точности взятия навески и определения ее массы, установления точки эквивалентности с помощью индикаторов и др.

Поэтому погрешности необходимо уметь выявлять и оценивать. Например, в титриметрических методах анализа стремятся к относительной погрешности, не превышающей 0,1 %, в гравиметрических – 0,05 %.

### 1.5.2.1. Классификация и оценка погрешностей количественного анализа

Оценка погрешностей (ошибок) результата связана с требованиями к точности химического анализа, являющейся одной из его метрологических характеристик.

Причины и характер проявления погрешностей разнообразны. Их классифицируют по многим критериям.

По *способу вычисления* выделяют абсолютные и относительные погрешности.

*Абсолютная погрешность* измерения равна разнице между средним и истинным значением определяемой величины:

$$\Delta x = \bar{x} - \mu \quad (1)$$

где  $\bar{x}$  – среднее арифметическое значение результатов анализа,  $\mu$  – истинное содержание определяемого компонента.

*Среднее арифметическое значение* полученных результатов анализа вычисляют по формуле:

$$\bar{x} = \frac{(x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n)}{n} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (2)$$

где  $n$  – число измерений.

Очевидно, что *абсолютная погрешность может быть положительной или отрицательной*, в зависимости от того, каким получился результат: завышенным или заниженным по сравнению с истинным.

*Относительная погрешность* измерения – отношение абсолютной погрешности измерения к истинному значению измеряемой величины. Относительная погрешность может быть выражена в долях или процентах и обычно не имеет знака:

$$\Delta = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\mu} = \frac{|\Delta x|}{\mu} \quad (3)$$

или

$$\Delta, \% = \frac{|\bar{x} - \mu| \cdot 100}{\mu} = \frac{|\Delta x|}{\mu} 100 \quad (4)$$

Чаще всего погрешности классифицируют по *характеру причин, их вызывающих*. Выделяют *грубые ошибки* (промахи), а также *систематические* и *случайные погрешности*.

☑ **Грубая погрешность (промах)** – погрешность, которая резко искажает результат анализа. Промахи вызываются небрежностью и обычно легко обнаруживаются. Их не учитывают при расчете результатов анализа.

☑ **Случайная погрешность** – погрешность, которая при повторных измерениях изменяется случайным образом. Случайные погрешности измерения изменяют свое значение от опыта к опыту и могут при повторении опытов менять знак. Случайные погрешности нельзя устранить. С помощью методов теории вероятностей и математической статистики можно учесть их влияние на оценку истинного значения измеряемой величины.

☑ **Систематическая погрешность** – погрешность, которая при повторных измерениях остается постоянной или закономерно изменяется. Систематические погрешности выявляют и устраняют. Если же устранение невозможно, то при постоянном значении систематической погрешности с помощью методов математической статистики ее можно рассчитать и учесть введением поправочных коэффициентов.

С систематическими погрешностями связана *точность (правильность)* анализа, со случайными погрешностями – *воспроизводимость* (рис. 5).

☑ **Воспроизводимость** результатов анализа характеризует степень близости друг к другу единичных определений, *рассеяние единичных результатов относительно среднего*.

**Оценка промахов (выбраковка результатов).** Перед выявлением систематических и оценкой случайных погрешностей необходимо выявить *промахи* и исключить их из числа обрабатываемых результатов. Для выявления промахов используют различные критерии, в частности, ***Q-критерий***:

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{x_{\text{подозр.}} - x_{\text{соседн.}}}{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}} = \frac{x_{\text{подозр.}} - x_{\text{соседн.}}}{R} \quad (5)$$

где  $R$  – размах варьирования (разница между наибольшим и наименьшим значением ряда измерений).

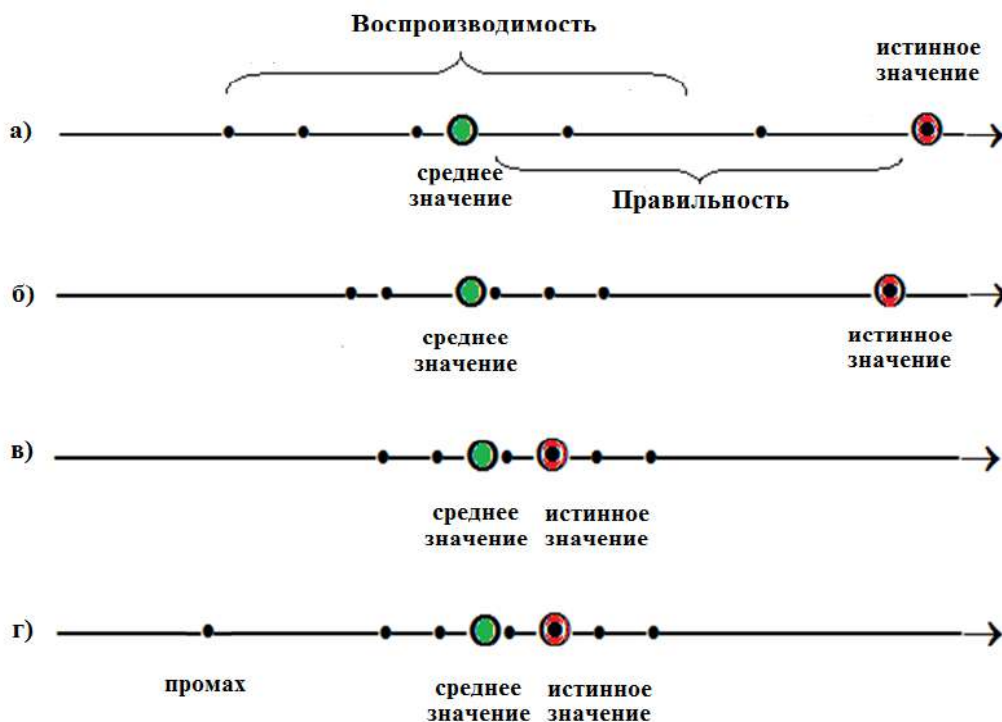


Рис. 5. Воспроизводимость и правильность результатов химического анализа: а- результаты невоспроизводимы и неправильны; б- воспроизводимы, но неправильны; в- воспроизводимы и правильны; г- воспроизводимы и правильны, но есть промах [2]

Вычисленное значение  $Q_{\text{эксп}}$  сопоставляют с критическим значением  $Q_{\text{табл}}$  (значение находят в справочнике при доверительной вероятности 0,90 [3]). Если  $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{табл}}$ , то промах отсутствует и подозрительный результат оставляют в составе выборки. Если  $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{табл}}$ , то наличие грубой ошибки доказано и эти данные исключаются из результатов анализа.

$Q$ -критерий рекомендуется применять к выборкам с  $n \geq 5$ . При малой выборке ( $n = 3-4$ ) заметно отличающийся от других результат просто отбрасывают, а определение повторяют и после этого оценивают случайную погрешность. Если  $n \geq 10$ ,

промахи можно установить с помощью стандартного отклонения (**3s- критерий**). Подозрительный результат  $x_i$  отбрасывают при соблюдении условия:

$$|x_i - \bar{x}| > 3 \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (6)$$

где  $s$  – стандартное отклонение результатов.

**Оценка случайных погрешностей** проводится методами математической статистики. При  $n < 20$  математическую обработку результатов проводят с использованием **распределения Стьюдента**, связывающего вероятность попадания величины в данный доверительный интервал и объем выборки  $n$ .

Воспроизводимость результатов измерений относительно среднего значения характеризуется *дисперсией*  $s^2$ :

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (7)$$

или *стандартным отклонением*  $s$ :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (8)$$

При оценке воспроизводимости полученных результатов вычисляют также *стандартное отклонение среднего арифметического*  $s_x$ .

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n(n - 1)}} \quad (9)$$

Оценка правильности результатов измерений (если неизвестно истинное значение) проводится с использованием

данных по воспроизводимости, числу измерений и заданной доверительной вероятности.

При обработке данных химического анализа определяют *границы доверительного интервала*.

☑ **Доверительный интервал ( $C_{P,f}$ )** – это интервал значений, в котором для данного вида распределения случайных величин (при отсутствии систематических погрешностей), при заданной доверительной вероятности  $P$  и числе степеней свободы  $f$  лежит истинное значение определяемой величины:

$$C = \bar{x} - \mu = \pm \frac{t_{P,f} \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (9)$$

где  $t_{P,f}$  – коэффициент Стьюдента (справочные данные [3]).

При расчете  $s^2$ ,  $s$  и  $C$  для одной выборочной совокупности  $f = n-1$ , так как рассчитывается рассеяние единичных измерений относительно среднего значения, т. е. использована 1 связь между данными измерений.

Зависимость  $t_{P,f}$  от  $f$  показывает, что с возрастанием числа степеней свободы, т. е. числа параллельных результатов, увеличивается и точность анализа, поскольку доверительный интервал характеризует воспроизводимость и, в какой-то мере, правильность результатов химического анализа.

С учетом доверительного интервала истинное значение представляют выражением:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{P,f} \cdot s}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm C \quad (10)$$

#### **1.5.2.2. Сравнение двух средних результатов анализа, полученных разными методами**

В случае, когда одну и ту же пробу анализируют разными методами, важно установить, является ли разница результатов статистически значимой. Сначала выясняют, насколько

значима разница в дисперсиях сравниваемых значений. Проверка производится с помощью ***F-критерия***:

$$F_{\text{эксп}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (12)$$

где  $s_1^2$  – бóльшая по значению дисперсия;  $s_2^2$  – меньшая.

Если рассчитанное значение F-критерия превышает табличное значение при заданных вероятности и числе степеней свободы (см. справочник [3]), то между дисперсиями существует значимая разница.

### ***Контрольные вопросы***

1. Перечислите метрологические характеристики методов химического анализа.
2. Как определяют наличие грубых погрешностей в результатах анализа?
3. В чем отличие случайных погрешностей от систематических?
4. Какие величины при математической обработке результатов анализа характеризуют воспроизводимость данных химического анализа?
5. Как, выполняя математическую обработку результатов анализа, рассчитывают доверительный интервал?
6. В каком случае при обработке результатов анализа используют критерий Фишера?

## 1.6. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Анализ вещества можно проводить с целью установления качественного или количественного его состава. В соответствии с этим различают качественный и количественный анализы.

**Качественный анализ** предназначен для установления наличия или отсутствия определенных элементов, ионов, молекул, функциональных групп или компонентов в анализируемом образце. Его можно осуществлять двумя способами: *идентификацией* и *обнаружением*.

☑ **Идентификация** – установление идентичности (тождества) исследуемого химического соединения с известным веществом (эталонем) путем сравнения их физических и химических свойств.

☑ **Обнаружение** – проверка присутствия в анализируемом объекте тех или иных основных компонентов, примесей и др.

Качественный химический анализ большей частью основывается на превращении анализируемого вещества в какое-нибудь новое соединение, сопровождаемое эффектом, называемым *аналитическим сигналом*.

☑ **Аналитическим сигналом** (визуально наблюдаемым *признаком*) является: изменение цвета, запаха, выделение газообразных продуктов, окрашивание пламени, выпадение или растворение осадка.

☑ Химическую реакцию, при проведении которой проявляются аналитические признаки, называют **качественной аналитической реакцией**. Вещества, применяемые для проведения аналитических реакций, называют *реактивами* или *реагентами*.

В зависимости от конкретной области применения реактивов к ним предъявляется ряд требований, одним из которых является требование о количестве примесей. Количество примесей в химических реактивах регламентируется специальной технической документацией. Некоторые марки реак-

тивов представлены в таблице 2. Обычно в практике химического анализа используют реактивы, отвечающие квалификации «ч.д.а» и «х.ч.». Чистота реактивов указывается на этикетке заводской упаковки реактива.

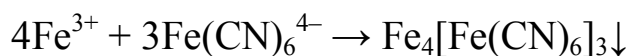
Таблица 2

### Марки реактивов [1]

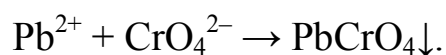
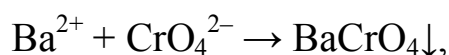
Марка реактива	Обозначение марки реактива	Массовая доля примесей
Технический	т.	больше 2
Чистый	ч.	до 2
Чистый для анализа	ч.д.а.	до 1
Химически чистый	х.ч.	меньше 1
Высоко-эталонно чистый	в.э.ч.	от $10^{-2}$ до $10^{-5}$
Особо чистый	ос.ч.	

Аналитические реакции и реагенты, с помощью которых их проводят, подразделяют на *специфические, избирательные и групповые*.

☑ **Специфические реакции** – реакции, с помощью которых в данных условиях можно обнаружить только одно вещество или ион. Например, желтая кровяная соль  $K_3Fe(CN)_6$  только с ионами  $Fe^{3+}$  образует темно-синий осадок берлинской лазури:



☑ **Избирательные (селективные) реакции** – реакции, позволяющие обнаружить небольшое число веществ (ионов). Например, хромат-ионы образуют желтый кристаллический осадок с ионами бария и свинца:



☑ **Групповые реакции** и реагенты используют для последовательного разделения ионов на отдельные аналитические группы для последующего их определения.

При качественном анализе смесей веществ и различных материалов используют *дробный* и *систематический* анализ.

☑ **Дробный анализ** проводят с отдельными порциями раствора или порошка пробы *в присутствии всех компонентов* пробы *без предварительного разделения*, используя *специфические* или *селективные* реагенты.

☑ При проведении **систематического анализа** смесь последовательно разделяют *на отдельные группы* в зависимости от особенностей взаимодействия с *групповым реактивом*. Набор используемых групповых реагентов определяет *аналитическую классификацию ионов*. В настоящее время известны сероводородная, *кислотно-основная* и *аммиачно-фосфатная* классификации катионов, а также классификации анионов, основанные на *реакциях осаждения* и *окислительно-восстановительных свойствах*.

*Сульфидная классификация*, основанная на различной растворимости сульфидов, карбонатов и хлоридов, предложена еще Н. А. Меншуткиным. Сероводородный метод анализа, основанный на сульфидной классификации, имеет два основных недостатка: токсичность сероводорода требует специально оборудованных химических лабораторий, и выполнение анализа отнимает много времени.

*Кислотно-основная классификация* основана на различной растворимости гидроксидов, хлоридов, сульфатов, а групповыми реагентами являются растворы кислот и оснований. По кислотно-основной классификации катионы делят на шесть аналитических групп (табл. 3.).

По классификации *анионов*, основанной на образовании малорастворимых солей бария и серебра, анионы делят на три аналитические группы (табл. 4). По окислительно-восстановительным свойствам анионы также обычно делят на три группы. По этой классификации групповыми реагентами являются окислители или восстановители, у которых

одна из форм окрашена. В практике анализа чаще используют классификацию анионов, основанную на осаждении их солями бария и серебра.

Таблица 3

**Кислотно-основная классификация катионов [4]**

Группа	Катионы	Название группы	Групповой реагент	Характеристика группы
I	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $[\text{Hg}_2^{2+}]$	Хлоридная	2М HCl	Хлориды мало- растворимы в воде
II	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$	Сульфатная	2М $\text{H}_2\text{SO}_4$	Сульфаты мало- растворимы в воде и кислотах
III	$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$	Амфолитная	2М NaOH	Гидроксиды рас- творяются в из- бытке щелочи
IV	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sb}^{5+}$	Гидроксидная	2М NaOH	Гидроксиды ма- лорастворимы в воде
V	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$	Аммиакатная	2М $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гидроксиды рас- творимы в амми- аке
VI	$\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$	Растворимая	—	Растворимы в воде

Систематический анализ применяют для обнаружения только некоторых анионов, так как разделение анионов на аналитические группы неполное и многократная обработка пробы различными реактивами приводит к загрязнению ее примесями.

**Приемы выполнения аналитических реакций.** В зависимости от агрегатного состояния определяемого вещества (твердое, жидкое, газообразное) меняется методика проведе-

ния качественных реакций. Реакции могут выполняться с сухими веществами и в растворах.

Таблица 4

**Классификация анионов, основанная на реакциях осаднения [4]**

Группа	Анионы	Групповой реагент	Характеристика группы
I	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SiO}_3^{2-}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ( $\text{BO}_2^-$ ), $\text{AsO}_3^{3-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$	$\text{BaCl}_2$ (pH 6-8)	Соли $\text{Ba}^{2+}$ и $\text{Ag}^+$ не растворимы в воде, растворимы в $\text{HNO}_3$ , $\text{HCl}$
II	$\text{S}^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{IO}_3^-$ , $\text{BrO}_3^-$	$\text{AgNO}_3$ + 2 М $\text{HNO}_3$	Соли $\text{Ba}^{2+}$ растворимы, а соли с $\text{Ag}^+$ не растворимы в воде и $\text{HNO}_3$ (разб.)
III	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{MnO}_4^-$ и др.	—	Соли $\text{Ba}^{2+}$ и $\text{Ag}^+$ растворимы в воде

*Анализ «сухим» методом* включает в себя группу *пирохимических* методов анализа (окрашивание пламени, окрашивание «перлов» буры и соды и др.), и *метод растирания* порошков.

*Реакции в пробирке («мокрым» путем)* проводят в специальных конических пробирках (полумикроанализ). Объемы раствора и реагента отбирают каплями с использованием *капиллярных* пипеток.

*Микрористаллоскопические реакции* проводят на предметном стекле и наблюдают образование осадка и форму кристаллов под микроскопом в ~75-кратном увеличении.

*Капельные реакции* проводят на полосках фильтровальной бумаги.

### ***Контрольные вопросы***

1. Какими методами можно выполнять качественный анализ?
2. Что такое аналитические признаки реакции?
3. Какие реактивы используют для химического анализа?
4. Что такое дробный анализ? Какие реакции для него используют?
5. Что такое систематический анализ? Как его проводят?
6. Какие приемы выполнения аналитических реакций используют в качественном анализе?

## 2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ТИТРИМЕТРИЯ

Задачей *количественного анализа* является определение содержания (массы или концентрации) того или иного компонента в анализируемом объекте. При этом измеряют либо массу полученного продукта химической реакции, либо объем реагента, израсходованный на реакцию. В связи с этим количественный химический анализ разделяется на две большие группы методов анализа: *гравиметрический* (весовой) анализ и *титриметрический* (объемный) анализ.

☑ **Гравиметрический (весовой) анализ** – метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в чистом химическом состоянии или в виде соответствующих соединений (точно известного постоянного состава).

Гравиметрический анализ основан на законе сохранения массы веществ при химических превращениях. Это наиболее точный из химических методов анализа. Его метрологические характеристики: предел обнаружения –  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>; точность – 0,2 %.

☑ **Титриметрический (объемный) метод анализа** – метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении объема реагента, требующегося для завершения реакции с данным количеством анализируемого вещества. Титриметрический метод анализа имеет предел обнаружения такой же, как и в гравиметрии  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>; а вот в точности уступает ей – 0,5 %. Являясь более точным, гравиметрический анализ имеет один существенный недостаток по сравнению с титриметрическим: он требует больших затрат времени на выполнение.

Более подробно метод гравиметрического анализа будет рассмотрен в главе 3.

Для выполнения расчетов результатов количественного анализа используют стехиометрические соотношения количества реагирующих веществ.

## 2.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТИТРИМЕТРИИ

Главной операцией, выполняемой в титриметрическом анализе, является *титрование*.

☑ **Титрование** – это процесс, при котором к анализируемому раствору медленно, по каплям, приливают раствор реагента с точно известной концентрацией в количестве, эквивалентном содержанию определяемого компонента.

Каждое вещество, участвующее в анализе, имеет название, в котором зафиксирована роль, которую оно играет при проведении данного процесса.

Химический элемент, ион, простое или сложное вещество, содержание которого определяют в исследуемом образце, принято называть **определяемым веществом (ОВ)**. Определяемое вещество может быть сухим, либо жидким, или находиться в растворе. Раствор ОВ называют *анализируемым, исследуемым, контрольным*.

Если анализируемое вещество сухое, то для анализа его пробу берут в виде навески. **Навеска (аналитическая)** – определенная часть средней пробы, используемая при выполнении анализа.

Если анализируемое вещество находится в растворе или является жидкостью, то для анализа его пробу берут в виде аликвотной части. **Аликвотная часть, аликвота (ач)** – часть (порция) общего раствора, жидкости, которая отбирается мерной пипеткой и подвергается по ходу анализа необходимым воздействиям.

Вещество, с помощью которого проводят определение анализируемого компонента, называют **рабочим веществом (РВ)**. Еще одно часто встречаемое название РВ – *титрант*.

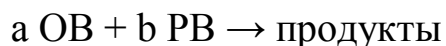
Объем рабочего раствора, израсходованный на титрование анализируемого вещества называют **эквивалентным объемом** ( $V_{\text{экв}}$ ).

Для рабочего вещества должна быть известна точная концентрация. В противном случае его точную концентрацию нужно устанавливать, выполняя еще один (добавочный) анализ. Вещество, с помощью которого путем проведения добавочного анализа устанавливают точную концентрацию рабочего вещества, называют **установочным веществом (УВ)** или *первичным стандартом*.

Так как вещества реагируют между собой в стехиометрических количествах, то для них справедливо соотношение, называемое *законом эквивалентов*:

$$n\left(\frac{1}{z} \text{OB}\right) = n\left(\frac{1}{z} \text{PB}\right) \quad (13)$$

где  $n(1/z \text{ X})$  – количество эквивалентов соответствующего участника реакции;  $1/z = f$  – фактор эквивалентности и  $z$  – число эквивалентов. Фактор эквивалентности рассчитывается для каждой конкретной реакции. В общем случае для реакции:



расчет ведут по формуле:

$$1/z (\text{OB}) = a/b \quad (14)$$

где  $b$  – больший по величине стехиометрический коэффициент.

В процессе титрования очень важным является момент окончания анализа. При этом следует различать такие понятия, как *точка эквивалентности* и *конечная точка титрования*.

**Точка эквивалентности (тэ)** – наступающий в процессе титрования момент, когда количества реагирующих веществ становятся эквивалентными, или стехиометрическими

(т. е. соответствующими уравнению протекающей реакции). На практике точно зафиксировать момент эквивалентности редко удается.

**Конечная точка титрования (ктт)** – момент, при котором заканчивают титрование. Конечную точку титрования устанавливают, например, по изменению цвета раствора или индикатора. При этом очень важно, чтобы экспериментально установленная конечная точка титрования по возможности была наиболее близка к теоретической точке эквивалентности. В этом случае затраченный на титрование объем РВ, называемый **объемом в конечной точке титрования** ( $V_{\text{ктт}}$ ), с допустимой погрешностью можно приравнять к  $V_{\text{экв}}$  и использовать в расчетах.

**Индикаторы** – химические вещества, изменяющие окраску, люминесценцию или образующие осадок при изменении концентрации того или иного компонента в титруемой смеси. Явление люминесценции проявляется в свечении вещества.

### 2.1.1. Растворы, используемые в титриметрии

Как было упомянуто выше, титрование – это процесс взаимодействия растворов определяемого и рабочего веществ. При этом для раствора рабочего вещества должен быть известен его точный состав. Наиболее удобным способом выражения состава раствора является концентрация. **Концентрация** – это физическая величина (размерная или безразмерная), определяющая количественный состав раствора, смеси или расплава.

В практике химического анализа наиболее часто используют следующие способы выражения количественного состава растворов.

**Молярная концентрация**  $c(X)$ , моль/дм<sup>3</sup> – отношение количества растворенного вещества к объему раствора в дм<sup>3</sup> (иногда встречается обозначение  $M$ , которое ставится сразу

после численного значения концентрации; например 0,0100 М):

$$c(X) = \frac{n(X)}{V} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V} \quad (15)$$

**Молярная концентрация эквивалентов**  $c(1/z X)$ , моль/дм<sup>3</sup> – отношение количества эквивалентов растворенного вещества к объему раствора в дм<sup>3</sup> (ранее обозначалась  $N$ ,  $C_{эkv}(X)$  или  $n$ ., которую ставили сразу после численного значения концентрации; например 0,0100 н.):

$$c(1/z X) = \frac{n(1/z X)}{V} = \frac{m(X)}{M(1/z X) \cdot V} \quad (16)$$

**Массовая доля**  $\omega(X)$ , % – отношение массы данного компонента системы к общей массе системы (в процентах) или же: масса растворенного компонента в 100 г раствора:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{общ}} \cdot 100 \quad (17)$$

Для оценки малых количеств вещества используют миллионные (млн<sup>-1</sup>, ppm), миллиардные (млрд<sup>-1</sup>, ppb) и триллионные (ppt) доли. При этом в уравнении (17) множитель 100 заменяют на 10<sup>6</sup>, 10<sup>9</sup> или 10<sup>12</sup>, соответственно.

Для раствора  $m_{общ}$  можно записать как  $V_{p-ra} \cdot \rho_{p-ra}$ , тогда:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{V_{p-ra} \cdot \rho_{p-ra}} \cdot 100 \quad (18)$$

**Титр**  $T(X)$ , г/см<sup>3</sup> – масса растворенного вещества (в граммах) в 1 см<sup>3</sup> раствора:

$$T(X) = \frac{m(X)}{V_{p-ra}} \quad (19)$$

**Титр рабочего вещества по определяемому веществу**  
 $T_{X/Y}$ , г/см<sup>3</sup> – масса определяемого вещества (Y, в граммах),  
 взаимодействующая с 1 см<sup>3</sup> раствора рабочего вещества(X):

$$T_{X/Y} = \frac{m(Y)}{V(X)} = \frac{m(X) \cdot M(1/z Y)}{M(1/z X) \cdot V(X)} \quad (20)$$

В условиях аналитических лабораторий, когда приходится длительное время выполнять серии единичных анализов с использованием одной расчетной формулы, часто пользуются поправочным коэффициентом, или поправкой К. Чаще всего поправка относится к рабочему веществу. Коэффициент показывает, во сколько раз концентрация приготовленного раствора рабочего вещества отличается от концентрации, выраженной округленными числами (0,1; 0,01; 0,05 и т. д.), одно из которых может быть в расчетной формуле:

$$K = \frac{c_{окр}}{c_{ист}} \quad (21)$$

где  $c_{ист}$  – истинная концентрация раствора,  $c_{окр}$  – ее округленное значение. Поправочный коэффициент записывают в виде числа, имеющего то же количество знаков после запятой, что и концентрация, для которой он рассчитывается.

При точных расчетах молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалентов, а также массу рассчитывают до 4-го знака после запятой, титры и количество вещества – до 6-го, а массовую долю и объем – до 2-го знака после запятой.

Так как основной параметр, используемый в титриметрических расчетах – количество эквивалентов вещества, то удобно выразить его с использованием соотношений (15) – (21), приводя объем раствора в см<sup>3</sup>:

$$n(1/z X) = \frac{m(X)}{M(1/z X)} = \frac{z(X) \cdot m(X)}{M(X)} = \frac{c(1/z X) \cdot V(X)}{1000} = \frac{z(X) \cdot c(X) \cdot V(X)}{1000} =$$

$$= \frac{T(X) \cdot V(X)}{M(1/z X)} = \frac{T(X/Y) \cdot V(X)}{M(1/z Y)} = \frac{\omega(X) \cdot m_{\text{общ.}}}{M(1/z X) \cdot 100} = \frac{\omega(X) \cdot \rho(X) \cdot V(X)}{M(1/z X) \cdot 100}. \quad (22)$$

Приготовление растворов – один из важнейших этапов титриметрического анализа. Известны четыре способа приготовления растворов: по *точной навеске*, по *приблизительной навеске*, *разбавлением* и из *фиксанала*.

Раствор с ***точной концентрацией*** (*первичный стандартный раствор*) можно приготовить из ***фиксанала*** – стеклянной или полимерной ампулы, в которой содержится точно известное количество вещества в сухом виде или в виде раствора. Также такой раствор можно получить растворением в определенном объеме ***точной навески*** (взвешенной на аналитических весах) чистого химического вещества. При этом данное вещество должно быть ***первичным стандартом*** и соответствовать определенным требованиям.

***Требования, предъявляемые первичным стандартам.***

1. Вещество должно иметь кристаллическую структуру и отвечать определенной химической формуле;
2. По возможности быть безводным и нелетучим;
3. Не содержать посторонних примесей выше допустимого предела (0,05%);
4. Вещество должно быть устойчивым при хранении в твердом виде и в растворе;
5. Желательна большая молярная масса эквивалента вещества.

Если вещество, из которого нужно приготовить раствор, не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, и нет подходящего фиксанала, то раствор готовят по ***приблизительной навеске*** (взвешенной на технических весах). Полученный раствор имеет ***приблизительную концентрацию***.

Если вещество выпускается промышленностью в виде *концентрированного раствора* (понятно, что оно является

нестандартным), то приготовить его раствор с меньшей концентрацией можно только путем *разбавления*. Раствор, приготовленный таким способом, также имеет *приблизительную концентрацию*.

Точную концентрацию растворов с приблизительной концентрацией определяют (*стандартизируют*) по подходящему *первичному стандарту* (установочному веществу). После определения точной концентрации эти растворы называют *растворами с установленным титром, стандартизованными растворами* или *вторичными стандартными растворами*.

Иногда растворы готовят разбавлением *концентрированного первичного стандарта*. В этом случае при использовании точной мерной посуды (пипетки, бюретки, мерные колбы) получаем раствор с точной концентрацией.

### 2.1.2. Анализ пробы в титриметрии

Из огромного числа химических реакций в титриметрическом анализе могут быть использованы только те, которые удовлетворяют соответствующим требованиям.

***Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрии.***

1. Реакция должна быть строго стехиометричной, т. е. четко соответствовать определенному уравнению.

2. Реакция должна протекать быстро и до конца, т. е. состояние равновесия после добавления очередной порции титранта должно достигаться практически мгновенно.

3. Реакция должна протекать количественно, поэтому ее константа равновесия должна быть достаточно высокой ( $K_p > 10^8$ ).

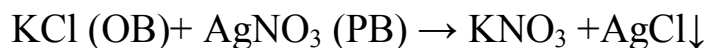
4. Должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности; конец реакции должен определяться достаточно легко и точно.

5. Титрование не должно сопровождаться побочными реакциями, искажающими результаты анализа, т. е. взаимо-

действие титруемого вещества с реагентом в условиях проведения анализа должно быть специфическим.

Понятие *способ титрования* определяет схему взаимодействия рабочего вещества с компонентами анализируемого раствора.

**Прямое титрование** проводят, если используемая химическая реакция соответствует приведенным выше требованиям. При прямом способе титрования определяемый компонент непосредственно количественно реагирует с рабочим веществом. Например:



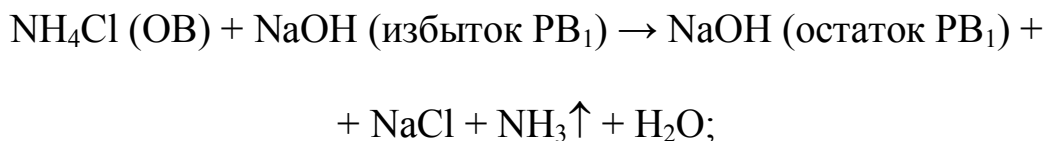
Раствор рабочего вещества, как правило, наливают в бюретку и им титруют анализируемый раствор. Прямое титрование также используется при стандартизации растворов РВ по установочному веществу.

Результаты анализа при прямом титровании рассчитывают по формуле (13), выражая количество эквивалентов через соответствующие параметры массы или концентрации, используя соотношение (22).

Очень редко при прямом способе титрования применяют так называемое *реверсивное титрование*, когда титрант и определяемое вещество меняют местами. Это значит, что в бюретку наливают раствор определяемого вещества, а в колбу для титрования отбирают аликвотную часть рабочего вещества. Реверсивное титрование применяют в тех случаях, когда определяемое вещество в условиях анализа может менять свой состав. Примером такого титрования является определение нитритов, когда в качестве рабочего вещества выступает перманганат калия в кислой среде.

**Обратное титрование (титрование по остатку).** При обратном способе титрования к раствору определяемого вещества добавляют точно измеренный избыток рабочего вещества. Это рабочее вещество (добавленное в избытке) обозначают с индексом 1. РВ<sub>1</sub> реагирует не полностью. Остаток

PВ<sub>1</sub> оттитровывают раствором рабочего вещества с индексом 2. Например:

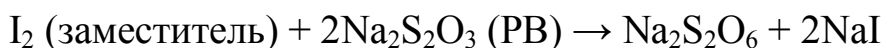
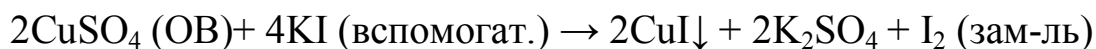


☑ Обратное титрование применяют тогда, когда мала скорость прямой реакции, когда отсутствует подходящий индикатор или при прямом титровании возможны потери определяемого вещества, например, вследствие его летучести.

Закон эквивалентов в случае обратного титрования записываем следующим образом:

$$n(1/z \text{ ОВ}) = n(1/z \text{ ОВ}_1) - n(1/z \text{ ОВ}_2). \quad (23)$$

**Способ замещения.** При титровании по способу замещения к определяемому веществу добавляют большой избыток (строго не контролируемый) вспомогательного вещества. Продукт взаимодействия вспомогательного вещества и ОВ – заместитель, выделившийся в эквивалентном определяемому веществу количестве, оттитровывают раствором РВ. Например:



☑ Способ замещения применяют в том случае, когда прямое или обратное титрование вещества невозможно или вызывает затруднение, т. е. когда определяемое вещество с применяемым реагентом не взаимодействует или взаимодействие протекает нестехиометрически.

Результат анализа рассчитывают по формулам прямого титрования (формула (13)).

Ранее было отмечено, что если анализируемое вещество сухое, то пробу его для анализа берут в виде навески. Навеску в ходе анализа, как правило, растворяют. Процесс перевода навески в раствор можно производить двумя способами: фиксируя конечный объем раствора или не фиксируя. В зависимости от этого различают два способа подготовки и анализа пробы.

**Способ пипетирования.** Навеску анализируемого вещества или смеси веществ растворяют, раствор переливают в мерную колбу (мк). Иногда сухую навеску пересыпают в мерную колбу и растворяют в ней. Раствор в мерной колбе разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Пипеткой отбирают аликвоту и титруют ее. Из одной мерной колбы можно отбирать несколько аликвот.

☑ Если пробу анализируют методом пипетирования, то количество эквивалентов  $ОВ$  в формуле, по которой рассчитывают результат анализа, умножают на соотношение  $V_{ал}/V_{мк}$ .

**Способ отдельных навесок.** Навеску анализируемого вещества или смеси веществ просто растворяют в конической колбе, получая при этом произвольный, не слишком большой объем раствора. Полученный раствор титруют целиком. Навесок берут столько, сколько нужно провести параллельных титрований.

Способ отдельных навесок – более точный, так как случайная погрешность в нем может появиться при взятии навески на аналитических весах и при измерении объема раствора  $PВ$  по бюретке. Если пробу анализировать способом пипетирования, то к указанным случайным погрешностям могут добавиться еще две, возникшие при измерении объемов мерной колбой и пипеткой.

### 2.1.3. Фиксирование конечной точки титрования

Титриметрический анализ можно выполнить при условии, если есть возможность фиксирования точки эквивалент-

ности. Момент эквивалентности должен совпадать с окончанием титрования, т. е. конечной точкой титрования.

Если одно из реагирующих веществ меняет свою окраску в процессе титрования, то можно использовать **безиндикаторное титрование**. Например, в методе перманганатометрии при определении восстановителей прямым методом титрование заканчивают, когда раствор приобретает слегка розовую устойчивую окраску за счет избытка (одной капли) раствора перманганата калия.

В большинстве случаев для фиксирования момента окончания титрования используют *индикаторы* – вещества, которые при определенных условиях меняют свою окраску. Чаще всего индикатор добавляют в титруемый раствор, в котором он находится в течение всего процесса титрования (*внутренний индикатор*).

Индикатор называют **обратимым**, если он способен менять свою окраску практически любое число раз по мере изменения какого-либо параметра анализируемой смеси. К таким индикаторам относятся, например, кислотно-основные индикаторы.

**Необратимые индикаторы** позволяют наблюдать конечную точку титрования только один раз. Это обуславливается необратимым изменением химического состава и строения индикатора. К числу таких индикаторов относятся многие окислительно-восстановительные индикаторы, которые в процессе окисления-восстановления подвергаются химическому разрушению.

Индикаторы подразделяются на следующие *основные группы*.

1. **Кислотно-основные** индикаторы реагируют на изменение рН раствора. Применяются в методах нейтрализации. К ним относятся метиловый оранжевый, фенолфталеин и др.

2. **Окислительно-восстановительные** (редокс) индикаторы реагируют на изменение окислительно-восстановительного потенциала системы. Широко применя-

ются в методах окисления-восстановления. К ним относятся дифениламин, ферроин и др.

3. *Комплексометрические индикаторы* (металлиндикаторы, металлохромные индикаторы) образуют комплексные соединения с ионами определяемых металлов. Широко применяются в методах комплексонометрии. К ним относятся эриохром черный Т, мурексид и др.

4. *Адсорбционные индикаторы* адсорбируются (налипают) на поверхность осадка в определенный момент титрования, чаще всего в момент эквивалентности. Эти индикаторы применяются в методах осаждения. К ним относятся эозин, флуоресцеин и др.

5. *Осадительные индикаторы* образуют с избытком рабочего вещества окрашенные осадки. К таким индикаторам относится, например,  $K_2CrO_4$ , используемый в аргентометрии, который с избытком  $AgNO_3$  дает осадок  $Ag_2CrO_4$  кирпично-красного цвета.

6. *Специфические индикаторы* реагируют только с определенными веществами. Например, используемый в иодометрии крахмал, образующий с иодом вещество ярко-синего цвета.

***Общие требования, предъявляемые к индикаторам.***

1. Переход окраски индикатора должен быть *контрастным*. Желательно, чтобы цвет разных форм индикатора был дополнительным друг к другу (желтый – синий, красный – зеленый и т. д.). В этом случае в точке эквивалентности раствор обесцвечивается или становится серым.

2. *Цвет* индикатора должен *резко* изменяться в *небольшом интервале значений* рН, Е и др. измеряемых параметров. То есть изменение окраски индикатора должно происходить не более чем от 1–2 капель РВ.

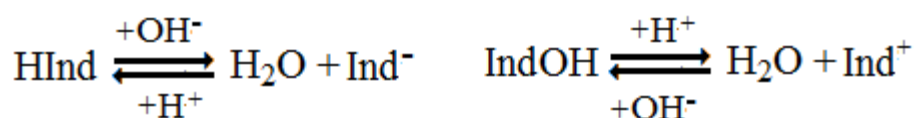
3. Окраска индикатора должна быть интенсивной, заметной глазу. То есть *расход* индикатора должен быть минимальным (1–2 капли).

4. Желательно, чтобы окраска индикатора менялась быстро.

Для того, чтобы правильно выбрать индикатор для фиксирования КТГ, необходимо знать, по какой причине и в какой момент происходит изменение его окраски.

Теории изменения окраски индикаторов разрабатывались для кислотно-основных индикаторов, но применимы для большинства других типов индикаторов (за исключением осадительных и специфических). В настоящее время для пояснения механизма действия индикаторов используется *ионно-хромофорная теория*. Она является следствием двух более ранних теорий (ионной и хромофорной) и объединила в себе их основные положения.

**Ионная теория индикаторов** была предложена в 1894 г. В. Ф. Оствальдом (1853–1932) на основании появившейся в 1887 г. теории электролитической диссоциации С. А. Аррениуса (1859–1927). Согласно этой теории, индикаторы представляют собой слабые органические кислоты (HInd) или основания (IndOH), которые в растворах могут находиться как в ионизированной, так и в неионизированной (молекулярной) форме. Каждая из этих форм имеет свою окраску. При изменении pH раствора происходит смещение равновесия ионизации индикатора, в результате чего накапливается одна из форм и изменяется окраска раствора:

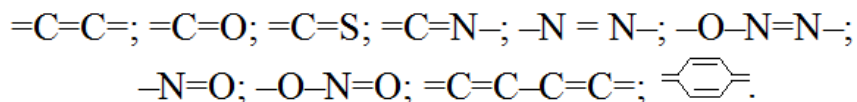


Ионная теория просто и наглядно объясняет причины изменения окраски индикаторов под воздействием введенных в раствор  $\text{H}^+$ - и  $\text{OH}^-$ -ионов. Однако она не может объяснить, почему молекулярная и ионная формы индикатора имеют разную окраску. Это объяснение дает другая теория, называемая *хромофорной*.

**Хромофорная теория индикаторов** возникновения окраски соединений была предложена в 1878 г. немецким уче-

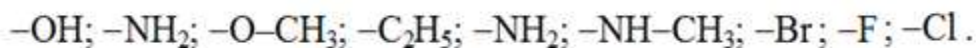
ным О. Н. Витте (1853–1915). Ее название происходит от названия особых атомных групп – хромофоров.

*Хромофоры* – ненасыщенные группы атомов, присутствие которых в органических веществах обуславливает появление окраски. К наиболее известным хромофорам относятся:



Интенсивно окрашенные органические реагенты содержат несколько хромофорных групп, соединенных сопряженными двойными связями.

На окраску индикаторов влияет также присутствие других групп, называемых *ауксохромами*. В отличие от хромофоров ауксохромы сами по себе не способны сообщать окраску соединению, но, присутствуя совместно с хромофорами, они усиливают их действие, углубляя интенсивность окраски. К ним относятся:



Согласно хромофорной теории изменение окраски индикатора связано с внутримолекулярной перегруппировкой, изменяющей строение индикатора. Превращение изомерных форм индикатора является процессом обратимым. Такая обратимая изомерия называется *таутомерией*, а соответствующие изомеры – *таутомерами*.

Положения хромофорной теории объясняют причины изменения окраски индикатора, но они не дают объяснения действия рН среды на внутримолекулярные перегруппировки.

Согласно **ионно-хромофорной теории** изменение окраски индикатора вызывается присоединением к его молекуле или отщеплением ионов  $H^+$ , что в свою очередь влечет за собой изменение структуры молекулы индикатора. Так, например, метиловый оранжевый в зависимости от рН среды окрашен в желтый цвет (*хромофор*  $-N=N-$ ) или при протонировании не-

поделенной пары электронов азота образуется *хиноидная* форма красного цвета (рис. 6).

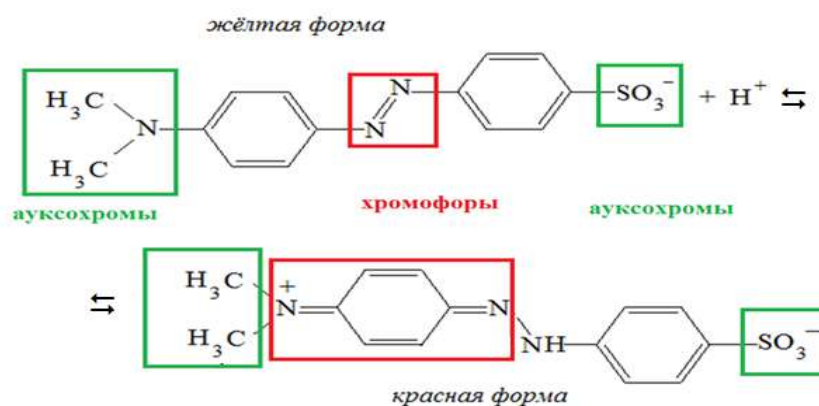


Рис. 6. Внутримолекулярная перегруппировка индикатора метилового оранжевого [5]

Существуют соединения, не содержащие хромофоров (они бесцветны), но под влиянием среды изменение их структуры приводит к появлению этих групп. Так, бесцветный фенолфталеин при  $\text{pH} = 9\text{--}12$  в результате перегруппировки молекулы приобретает малиновую окраску за счет образования хиноидной структуры.

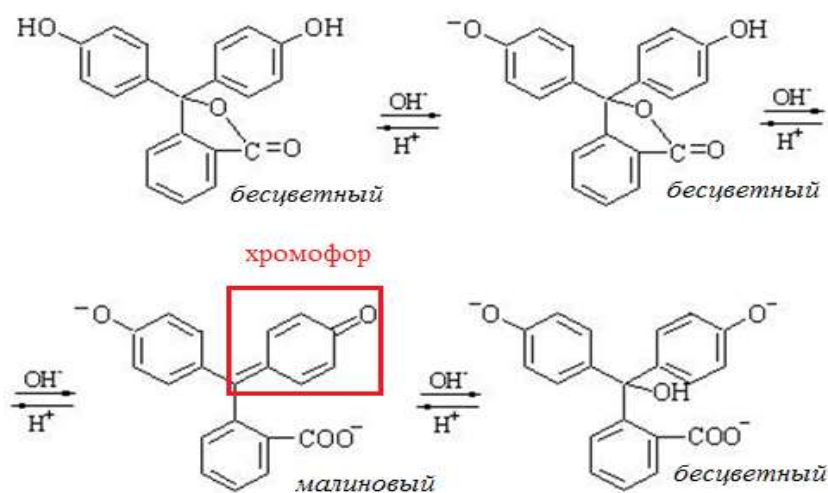


Рис. 7. Внутримолекулярная перегруппировка индикатора фенолфталеина [5]

**Основные характеристики индикаторов.** Одной из характеристик любого индикатора является *окраска* раствора, которая характеризует обе его формы. Индикаторы бывают двухцветными, когда обе его формы окрашены, и одноцветными, когда окрашена только одна из форм. Окраска раствора каждого индикатора изменяется внутри узкого определенного интервала, который называется *интервалом перехода индикатора* (ИП). Этот интервал определен способностью глаза человека к восприятию окрасок и зависит от константы равновесия процесса, определяющего таутомерный переход. Для кислотно-основных индикаторов это *константа ионизации*:

$$\text{ИП} = \Delta p\text{H} = pK_{\text{ион}} \pm 1 \quad (24)$$

для окислительно-восстановительных индикаторов – *стандартный окислительно-восстановительный потенциал*:

$$\text{ИП} = \Delta E_{\text{инд}} = E_{\text{инд}}^0 \pm \frac{RT}{nF} = \frac{RT}{nF} (\ln K \pm 1) \quad (25)$$

а для металлохромных индикаторов – *константа устойчивости комплекса* металла с индикатором:

$$\text{ИП} = \Delta p\text{Me} = \lg \beta[\text{MeInd}] \pm 1. \quad (26).$$

В интервале перехода находятся все промежуточные оттенки окраски индикаторов. Например, при изменении величины  $p\text{H}$  раствора окраска метилового оранжевого меняется в интервале от 3,1 до 4,4 (рис. 8).

Из всех промежуточных оттенков обычно интересуется тот, при котором заканчивают титрование. Для кислотно-основных индикаторов *значение  $p\text{H}$ , при котором заканчивают титрование* с данным индикатором, называют *показателем титрования* ( $pT$ ). Величину  $pT$  и интервал перехода для

каждого индикатора можно найти в справочных таблицах или рассчитать как середину интервала перехода окраски индикатора.



Рис. 8. Окраска метилового оранжевого в зависимости от pH раствора [6]

☑ Все перечисленные характеристики индикаторов зависят *только от их природы* и не зависят от природы определяемых в анализе веществ.

При рассмотрении природы (структуры) индикаторов можно выделить три наиболее часто встречающихся группы атомов: *диазо-* группа (азоиндикаторы), *фталеиновая* и *сульфопфталеиновая* (рис. 9).

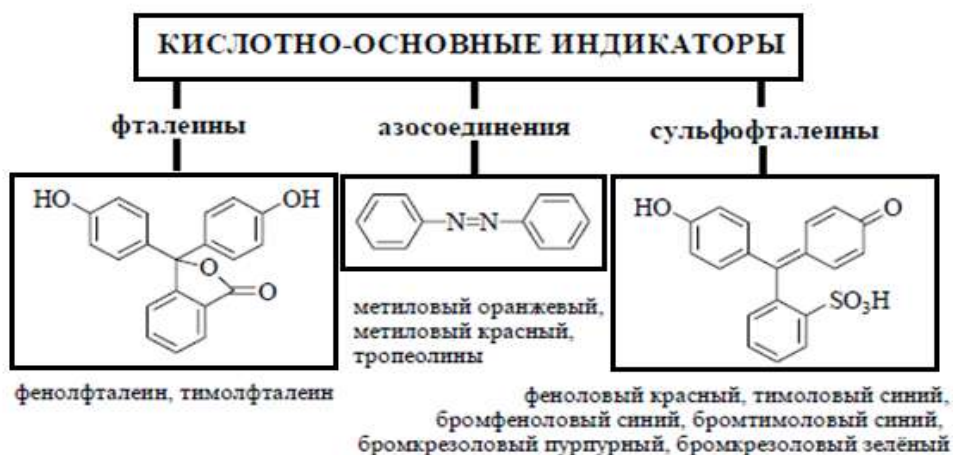


Рис. 9. Классификация кислотно-основных индикаторов по структуре [7]

На область перехода окраски индикатора влияют все факторы, от которых зависит константа равновесия (растворитель, температура и т. д.), а также концентрация. Степень влияния различных факторов тесно связана со структурой молекулы индикатора.

**Важнейшими факторами, оказывающими влияние на переход окраски индикаторов, являются:**

**1. Температура.** Влияние температуры связано не только с изменением величины константы ионизации индикатора, но и воды. ИП при нагревании для индикаторов-оснований (типа метилового оранжевого) смещается в большей степени, чем у индикаторов-кислот (фталейнов) (табл. 5).

Таблица 5

**Влияние температуры на интервал перехода окраски индикаторов [6]**

Индикатор	Интервал перехода в единицах рН		Индикатор	Интервал перехода в единицах рН	
	при 18°C	при 100°C		при 18°C	при 100°C
Метилоранжевый	3,1–4,4	2,5–3,7	Фенолфталеин	8,0–10,0	8,1–9,0
Метилкрасный	4,2–6,3	4,0–6,0	Тимолфталеин	9,3–10,5	8,7–9,5
Феноловый красный	6,8–8,4	7,3–8,3	Нитрамин	11,0–12,5	9,0–10,5

**2. Ионная сила.** Влияние ионной силы (посторонних солей) зависит от того, является ли заряженной кислотная / основная форма. Для сульфопталейнов (типа фенолового красного) оно велико, для азоиндикаторов (типа метилового оранжевого) незначительно.

**3. Присутствие в растворе посторонних веществ.** Наибольшее влияние из посторонних веществ оказывают  $\text{CO}_2$  и вещества, образующие коллоидные системы. За счет угле-

кислого газа рН водного раствора снижается, что оказывает действие на индикаторы с  $pT > 4$ . Влияние веществ, состоящих из макромолекул (например белков) складывается из взаимодействия кислотных и основных групп белков и индикаторов и адсорбции индикаторов на поверхности коллоидных частиц. Погрешность титрования за счет присутствия коллоидных систем называют *белковой ошибкой*.

**4. Концентрация индикатора.** При больших концентрациях двухцветного индикатора изменение его окраски происходит не так резко.

**5.** На показания индикатора влияет иногда *порядок титрования*. Например, с метиловым оранжевым обычно титруют основание кислотой, так как переход окраски из желтой в розовую легче заметить, чем из розовой в желтую, как при титровании кислоты основанием.

Для того чтобы облегчить установление момента изменения окраски при окончании титрования, удобно пользоваться так называемым свидетелем. *Свидетель* – это раствор, имеющий тот оттенок окраски, который должен быть у анализируемой смеси в момент окончания титрования. Свидетель готовят разными способами. Например, при определении титруемой кислотности молока с фенолфталеином его готовят, добавляя соль кобальта. Однако чаще всего свидетелем выступает раствор, содержащий индикатор и продукт титрования.

Для того, чтобы сделать перемену окраски индикатора более резкой и приурочить ее к более узкому интервалу значений рН, применяют так называемые смешанные индикаторы. *Смешанные индикаторы* – смесь двух индикаторов или индикатора и нейтрального красителя. По цвету смешанных индикаторов можно заметить изменения значений рН на 0,10–0,15, поэтому такие индикаторы применяют, когда скачок рН на кривой титрования очень мал.

#### 2.1.4. Кривые титрования в титриметрическом анализе

Выбор индикатора в титриметрическом анализе – важная проблема. Для большинства индикаторов (исключение составляют осадительные и специфические) их выбор осуществляют с помощью построения графической модели, называемой *кривой титрования* (рис. 10). Это своего рода график процесса титрования, который строится как *зависимость аналитического сигнала от объема прилитого рабочего вещества* (в  $\text{см}^3$ ). Аналитическим сигналом является: в методе *нейтрализации* –  $pH$  раствора; в методе *редоксометрии* – потенциал системы  $E$ ; в методах *комплексометрии* и *осаждения* – концентрация определяемых ионов в виде  $pKat = -\lg C_{Kat}$  или  $pAn = -\lg C_{An}$  (рис. 8).

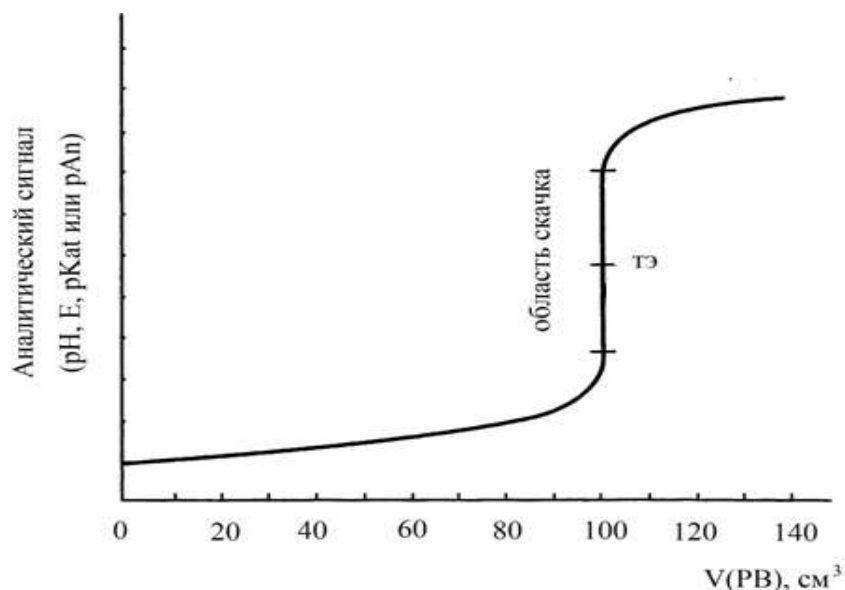


Рис. 10. Общий вид кривой титрования

**При построении кривой титрования** следует обратить внимание на следующее.

1. Ординаты каждой точки вычисляют по формулам, связывающим параметр аналитического сигнала с концентрацией участников реакции. При этом учитывают природу определяемого и рабочего вещества.

2. Для упрощения вычислений используют понятие *концентрация*, а не *активность*.

3. Концентрации растворов РВ и ОВ считают чаще всего одинаковыми и равными  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ .

4. Величина аликвоты анализируемого раствора, для которого строят кривую титрования, может быть любой. Но удобнее проводить расчет, если объем аликвоты составляет  $100 \text{ см}^3$ .

5. Ординаты точек кривой титрования рассчитывают для моментов, когда прилито 0; 90; 99; 99,9; 100; 100,1; 101; 110 % от эквивалентного объема раствора РВ. Если объем аликвоты составляет  $100 \text{ см}^3$ , а концентрации растворов ОВ и РВ одинаковы, то точками, с помощью которых получается кривая титрования, являются те, у которых абсциссы равны 0; 90; 99; 99,9; 100; 100,1; 101; 110  $\text{см}^3$  прилитого раствора РВ. Для упрощения вычислений обычно не учитывают увеличения объема аликвоты в процессе титрования.

Следует отметить, что кривая титрования отражает ход изменения основного параметра анализируемого раствора во время титрования с определенной долей приближенности. Но она не приводит к заметным ошибкам, об этом свидетельствуют расчеты.

**Анализ кривых титрования.** При анализе кривых титрования обращают внимание на следующие области (точки):

- точка до начала титрования (объем РВ равен нулю);
- область до точки эквивалентности;
- точка эквивалентности;
- область после точки эквивалентности.

Практическое значение для анализа имеет область, называемая *скачком титрования*. В ней происходит резкое (скачкообразное) изменение основного свойства системы. Это связано с тем, что в области скачка резко изменяется концентрация определяемого вещества.

☑ *Началом скачка титрования* считают момент добавления 99,9 % РВ (т. е. когда недотитровано 0,1 % анализируемого вещества), *концом скачка* — добавление 100,1 %

(т. е. когда вещество перетитровано на 0,1 %). Точка эквивалентности находится в пределах скачка титрования.

Границы скачка определяются требованиями к расходу РВ на достижение точки эквивалентности. Совсем несложный расчет показывает, что если объем аликвоты раствора ОВ составляет не 100 см<sup>3</sup>, а 5–25 см<sup>3</sup>, то на скачок титрования затрачивается 1–2 капли раствора РВ. *Величина скачка титрования* определяется многими факторами: константой равновесия реакции, концентрациями реагирующих веществ, температурой, природой титруемого вещества и титранта, присутствием в растворе посторонних веществ и т. д.

Кривые титрования дают возможность проследить изменение основного параметра анализируемой системы в различные моменты титрования, изучить влияние температуры и концентрации реагирующих веществ на основной параметр, установить конец титрования, выбрать правильно индикатор.

**Выбор индикатора по кривой титрования.** Индикатор считается выбранным идеально, когда он дает сигнал о том, что нужно заканчивать титрование, точно в момент эквивалентности. Подобрать такой индикатор не всегда удастся. Реально выбирают тот индикатор, у которого *изменение внешнего признака происходит в пределах скачка титрования* (рис. 11).

**Индикаторные ошибки титрования.** Индикатор может менять свой внешний признак либо раньше момента эквивалентности, либо позже, либо в момент эквивалентности. В первом случае раствор будет *недотитрован*, во втором – *перетитрован*. Следовательно, при титровании в присутствии индикатора для фиксирования момента эквивалентности возможно появление *индикаторной ошибки титрования*. Индикаторные ошибки можно рассчитать. Наиболее широко и часто это делают в методе нейтрализации. Индикатор можно применять для фиксирования точки эквивалентности, если индикаторная ошибка не превышает относительной ошибки измерения малых объемов мерной посудой.

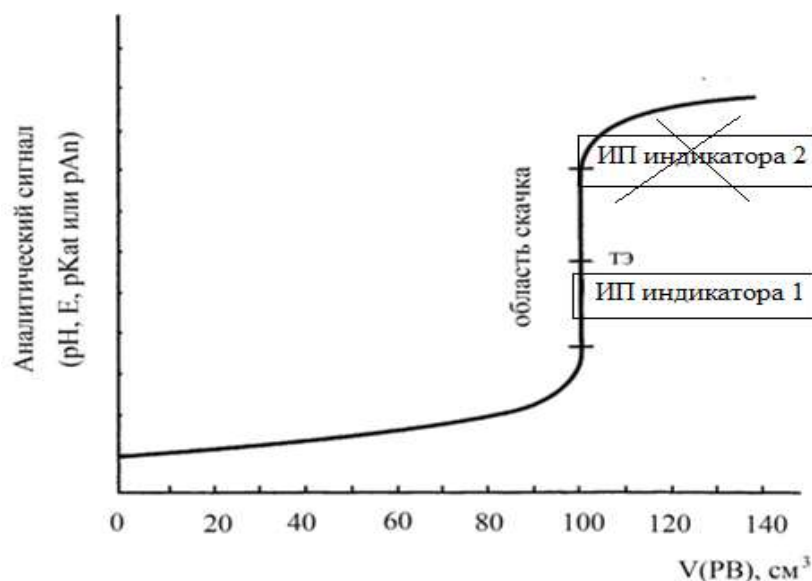


Рис. 11. Выбор индикатора по кривой титрования

Зная индикаторную ошибку, можно внести поправки в объем рабочего вещества, затраченный на титрование.

### 2.1.5. Классификация методов титриметрического анализа

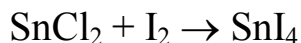
Титриметрические методы анализа подразделяют на четыре большие группы по *типу химических* используемых *реакций*:

1. **Метод нейтрализации** (кисотно-основного титрования); основан на использовании реакции нейтрализации.



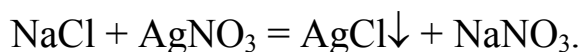
Этим методом определяют кислоты, основания, соли, оксиды.

2. **Метод окисления-восстановления** (редоксиметрия); основан на реакциях окисления-восстановления, сопровождающихся изменением степени окисления элементов.



С помощью редоксиметрии определяют вещества, способные окисляться или восстанавливаться, или вещества, реагирующие с окислителем или восстановителем.

3. **Метод осаждения**; основан на реакциях образования малорастворимых соединений, например:



4. **Метод комплексообразования**; основан на реакциях образования малодиссоциирующих комплексных соединений, например:



### **Контрольные вопросы**

1. В чем сущность титриметрического анализа?
2. Что такое точка эквивалентности и конечная точка титрования? Чем они отличаются?
3. Каким требованиям должны удовлетворять стандартные вещества?
4. Каким требованиям должны отвечать реакции в титриметрическом анализе?
5. Как проводятся титриметрические определения по способу пипетирования и отдельных навесок?
6. Что такое индикаторы? Какие требования предъявляются к ним?
7. Какие бывают индикаторы? В чем сущность ионно-хромойной теории индикаторов?

**8.** Что называют интервалом перехода окраски индикатора и показателем титрования индикатора?

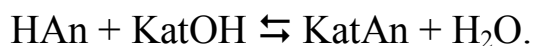
**9.** Для чего прибегают к расчету и построению кривых титрования? Что называется индикаторной ошибкой титрования?

**10.** На чем основана классификация методов титриметрии?

## 2.2. МЕТОДЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ (МЕТОДЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ)

**Из истории метода.** Большой вклад в развитие метода нейтрализации внес французский химик и физик Ж. Л. Гей-Люссак. В 1827 г. им введен химический термин *титрование*. Одним из первых примеров использования кислотно-основного титрования является определение качества промышленного уксуса (уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), осуществленное в 1729 г. французским химиком К. Ж. Жоффруа.

**Теоретические основы метода.** Кислотно-основное титрование – это метод определения, основанный на реакции взаимодействия между кислотой и основанием.



В водных растворах – это реакция нейтрализации:



Поэтому метод кислотно-основного титрования также называют методом нейтрализации.

**Кислотно-основное (протолитическое) равновесие.** В практике аналитической химии широко используются кислотно-основные реакции для разделения, растворения, определения ионов, создания условий для взаимодействия частиц в растворе и др. Поэтому необходимо научиться рассчитывать равновесные концентрации ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  (pH, pOH).

Поведение кислот и оснований в растворах *зависит от свойств растворителя*. Вода и ряд других растворителей (например, метанол) обладают амфотерным характером, что можно представить реакцией *автопротолиза* с образованием катиона *гидроксония*,  $\text{H}_3\text{O}^+$  и аниона *гидроксида*  $\text{OH}^-$ :



Константа автопротолиза растворителя  $K_{SH}$  (для воды –  $K_W$  или ионное произведение воды) отражает закономерность, существующую в кислотно-основных системах в данном растворителе при 25°C.

Учитывая, что активность чистого растворителя (стандартное состояние вещества) равна 1, справедливо выражение:

$$K_W = [\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (27)$$

В качестве характеристик кислотности используются *отрицательные десятичные логарифмы активности* (при приближенных расчетах без учета ионной силы – логарифмы концентрации) ионов воды  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Знак « $\approx$ » используется в случаях, когда надо подчеркнуть приближенность расчетов, чаще же используется знак « $=$ ». Для воды:

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg a(\text{H}^+) \approx -\lg[\text{H}^+], \quad (28)$$

$$\text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-) \approx -\lg[\text{OH}^-]. \quad (29)$$

Соответственно:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}; [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}; [\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = 10^{-\text{p}K_W};$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_W = 14. \quad (30)$$

В чистой воде, нейтральном водном растворе:

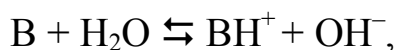
$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}; \text{pH} = \text{pOH} = 7. \quad (31)$$

☑ При описании поведения сильных и слабых кислот и оснований следует помнить о том, что *сильные протолиты* в водных растворах диссоциируют практически полностью, степень диссоциации (ионизации)  $\alpha$  близка к 100 %. Диссоциация слабых кислот (НА) и оснований (В) протекает обра-

тимо и описывается соответствующими константами равновесия  $K_a$  и  $K_b$ :



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}; \quad (32)$$



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}. \quad (33)$$

Из реакций следует, что для одноосновных протолитов в воде справедливо:

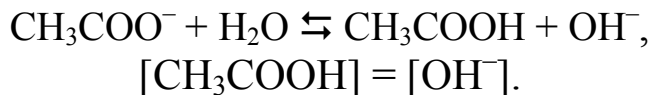
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] \quad \text{и} \quad [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]. \quad (34)$$

Если HA и B – кислотно-основная сопряженная пара и B соответствует  $\text{A}^-$ , то получаем важное соотношение, связывающее свойства компонентов конкретной кислотно-основной сопряженной пары в данном растворителе. Для водного раствора справедливо:

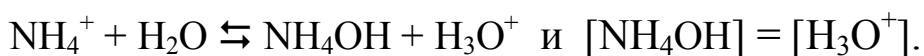
$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = K_w. \quad (35)$$

☑ При растворении в воде солей, в состав которых входит анион слабой кислоты ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{KCN}$  и др.), катион слабого основания ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$  и др.) или тот и другой вместе ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ), ионы *слабых протолитов* вступают во взаимодействие с молекулами воды (*реакция гидролиза*), в результате чего *среда раствора* становится кислой или щелочной.

Например, для соли с анионом слабой кислоты  $\text{CH}_3\text{COONa}$  протекает гидролиз по аниону, среда раствора – щелочная:



Для соли с катионом слабого основания, например  $\text{NH}_4\text{Cl}$  протекает гидролиз по катиону, среда кислая:



Только в случае равной силы слабых протолитов среда может оказаться близкой к нейтральной, как, например, в растворе ацетата аммония.

Для приближенных расчетов разных случаев протолитического равновесия можно воспользоваться формулами таблицы 6.

☑ Для электролитов со степенью диссоциации *более 5 %* (не соблюдается условие  $c/K \geq 400$ ) равновесную концентрацию ионизирующегося вещества нельзя считать равной его аналитической концентрации. В этом случае при точном расчете pH раствора  $[\text{HA}]$  и  $[\text{B}]$  записывают как  $c(\text{HA}) - [\text{H}^+]$  и  $c(\text{B}) - [\text{OH}^-]$  и решают квадратное уравнение относительно  $[\text{H}^+]$  или  $[\text{OH}^-]$ .

☑ При точном расчете pH *очень разбавленных растворов* протолитов ( $c \leq 10^{-4}$ ) учитывают автопротолиз воды.

**Фиксирование точки эквивалентности в методе нейтрализации.** При протекании реакций нейтрализации не происходит каких-либо видимых изменений, поэтому при визуальном титровании для фиксирования точки эквивалентности используют кислотно-основные или pH-индикаторы. Особенности структуры и основные характеристики этих индикаторов были рассмотрены ранее (см. раздел 2.1.3). Интервалы перехода окраски некоторых кислотно-основных индикаторов приведены в приложении.

Таблица 6

**Формулы для приближенного расчета  $[H^+]$  и  $[OH^-]$   
в водных растворах кислот и оснований**

Тип электролита	Концентрация $H^+$ , моль/дм <sup>3</sup>	pH
Сильная кислота НА $H_2A$	$[H^+] = c(НА)$ $[H^+] = 2c(H_2A)$	$pH = -\lg c(НА)$
Смесь двух сильных кислот с $c_1$ и $c_2$	$[H^+] = \sum c_i(НА)$	$pH = -\lg(c_1(НА) + c_2(НА))$
Слабая кислота НА $H_2A$	$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c(НА)}$ $[H^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot c(H_2A)}$ (если $K_{a1} \gg K_{a2}$ )	$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \lg c(НА))$ $pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} - \lg c(H_2A))$
Смесь сильной ( $c_1$ ) и слабой ( $c_2$ ) кислоты	$[H^+] = c_1(НА)$	$pH = -\lg c_1(НА)$
Сильное основание В	$[OH^-] = c(В)$	$pH = 14 - pOH = 14 + \lg c(В)$
Смесь двух сильных оснований с $c_1$ и $c_2$	$[OH^-] = \sum c_i(В)$	$pH = 14 + \lg(c_1(В) + c_2(В))$
Слабое основание В	$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c(В)}$	$pH = 14 - \frac{1}{2} (pK_b - \lg c(В))$
Смесь сильного ( $c_1$ ) и слабого основания ( $c_2$ )	$[OH^-] = c_1(В)$	$pH = 14 + \lg c_1(В)$
Соль сильных кислоты и основания	$[H^+] = \sqrt{K_W}$	$pH = 7$
Гидролизующиеся соли: по катиону	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot c_{соли}}{K_b}}$	$pH = 7 - \frac{1}{2} (pK_b + \lg c(соли))$
по аниону	$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W \cdot c_{соли}}{K_a}}$	$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \lg c(соли))$
по катиону и аниону	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_a}{K_b}}$	$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + pK_b)$
Буферная смесь слабой кислоты и ее соли	$[H^+] = K_a \frac{c(НА)}{c(соли)}$	$pH = pK_a - \lg\left(\frac{c(НА)}{c(соли)}\right)$
Буферная смесь слабого основания и его соли	$[OH^-] = K_b \frac{c(В)}{c(соли)}$	$pH = 14 - pK_b + \lg\left(\frac{c(В)}{c(соли)}\right)$

**Кривые титрования в методе нейтрализации.** Кривые титрования в методе нейтрализации являются графическим изображением изменения рН раствора при постепенном прибавлении рабочего вещества к определенному количеству исследуемого вещества.

Как упоминалось выше, анализ кривых титрования позволяет определить оптимальные условия проведения титрования (подобрать индикатор, концентрацию реагентов).

☑ Величина скачка на кривой титрования в методах нейтрализации симметрична точке эквивалентности (ТЭ). Чем протяжнее скачок на кривой кислотно-основного титрования, тем более отчетливо меняются свойства раствора вблизи точки эквивалентности, тем большее число индикаторов можно использовать для фиксации конечной точки титрования.

**Анализ кривых титрования.** Несмотря на то, что в качестве рабочих веществ в методе нейтрализации применяют только сильные электролиты, кривую титрования можно рассчитать и построить для кислоты и основания любой силы в любой комбинации.

Различные сочетания сильных и слабых электролитов в качестве рабочих и определяемых веществ показывают возможность их определения в одних случаях и невозможность в других.

Расчет кривых титрования отличается только видом применяемых формул (см. таблицу 6). На выбор формул влияют природа определяемого и рабочего веществ и, в соответствии с этим, состав системы в различные моменты титрования, т. е. природа буферной смеси и образующейся соли.

*Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием* (рис. 12а). При титровании сильных кислот протекает реакции:



До ТЭ в растворе присутствует не прореагировавшая кислота, соль сильной кислоты и сильного основания, не

подвергающиеся гидролизу – *среда кислая*. В ТЭ в растворе присутствует только соль сильной кислоты и сильного основания, *среда нейтральная* ( $\text{pH} = 7$ ). После ТЭ в растворе присутствует избыток сильного основания, *среда щелочная*.

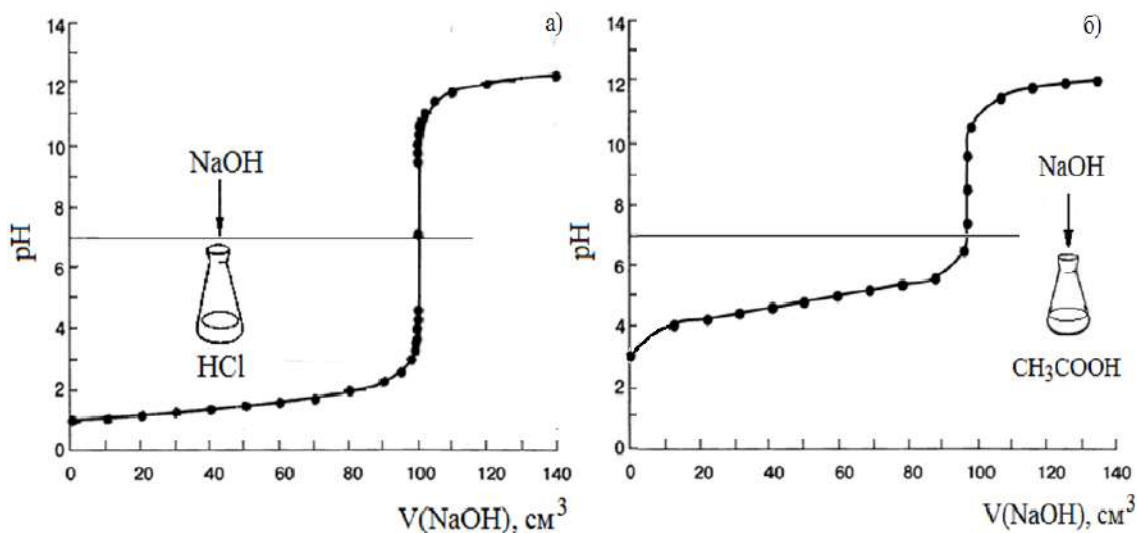


Рис. 12. Кривая титрования соляной кислоты (а) и уксусной кислоты (б) раствором гидроксида натрия [8]

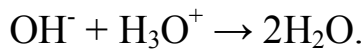
*Кривая титрования слабой одноосновной кислоты сильным основанием* (рис. 12б). При титровании слабых одноосновных кислот до ТЭ образуется буферный раствор кислотного типа (слабая кислота и ее соль), *среда кислая*. Реакция среды в ТЭ слабощелочная ( $\text{pH} > 7$ ) вследствие гидролиза образующихся анионов слабой кислоты, например:



После ТЭ ход кривой аналогичен случаю, сильная кислота титруется сильным основанием.

*Кривая титрования сильного основания сильной кислотой* (рис. 13а). При титровании сильных оснований до ТЭ в растворе присутствует не прореагировавшая щелочь, соль

сильного основания и сильной кислоты, не подвергающаяся гидролизу, *среда щелочная*.



Реакция среды в ТЭ *нейтральная*. После ТЭ в растворе присутствует избыток кислоты, *среда кислая*.

*Кривая титрования слабого основания сильной кислотой* (рис. 13б). При титровании растворов слабых оснований, например аммиака, до ТЭ образуется буферный раствор основного типа (слабое основание и его соль), *среда щелочная*.

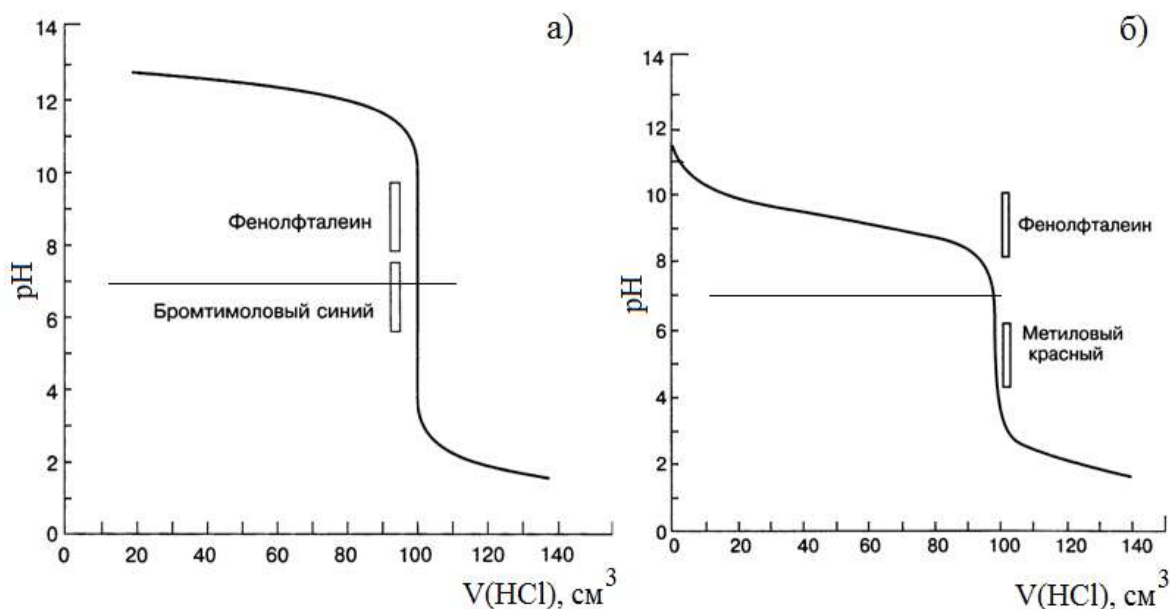
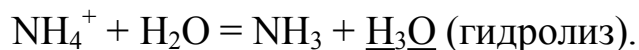
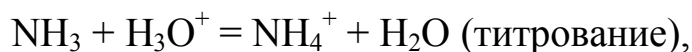


Рис. 13. Кривая титрования гидроксид натрия (а) и аммиака (б) раствором соляной кислоты [8]

В ТЭ в растворе будет находиться соль слабого основания, подвергающаяся гидролизу по катиону:



Реакция среды в ТЭ будет *слабокислая* ( $\text{pH} < 7$ ). После ТЭ ход кривой аналогичен случаю, сильное основание титруется сильной кислотой.

*Кривые титрования солей слабых одноосновных кислот или слабых оснований.* Так как соли слабых одноосновных кислот подвергаются гидролизу по аниону с накоплением в растворе  $\text{OH}^-$  (т. е. ведут себя как слабые основания), то их кривые титрования подобны кривым титрования слабых оснований. Аналогично, кривые титрования солей слабых оснований подобны кривым титрования слабых кислот.

*Титрование смеси протолитов или протолитов, диссоциация которых протекает по ступеням.* При рассмотрении кривых титрования подобных систем следует помнить правило.

☑ Чтобы оттитровать *смесь протолитов* с четко выраженными скачками в точке эквивалентности, константы ионизации для каждого из них должны различаться как минимум в  $10^4$  раз ( $\Delta \text{p}K \geq 4$ ).

☑ Чтобы оттитровать *протолит по нескольким ступеням* с четко выраженными скачками в точке эквивалентности, константы ионизации для каждой ступени должны различаться как минимум в  $10^4$  раз ( $\Delta \text{p}K \geq 4$ ).

При рассмотрении *кривых титрования смеси кислот и многоосновных кислот* возможны несколько вариантов:

- Титрование *смеси сильных кислот*. Эта система титруется аналогично сильной кислоте,  $[\text{H}^+]$  равна суммарной концентрации смеси кислот.

- Титрование *смеси сильной и слабой кислот*. На кривой титрования такой системы (рис. 14) будет несколько скачков титрования в зависимости от количества кислот и различия их констант ионизации. *До начала титрования* концентрация  $\text{H}^+$  будет равна концентрации сильной кислоты, так как в ее присутствии ионизация слабой кислоты будет полностью подавлена. По этой же причине титруется только сильная кислота, если константа ионизации слабой кислоты  $\leq 10^{-7}$ .

Сначала из смеси титруется *сильная кислота*, при этом скачок ее титрования сужается из-за присутствия слабой кислоты в первой ТЭ. При дальнейшем титровании (слабой кислоты) в растворе образуется буферная смесь (слабая кислота и ее соль), т. е. участок кривой титрования *после первой ТЭ* подобен кривой титрования *индивидуальной слабой кислоты*.

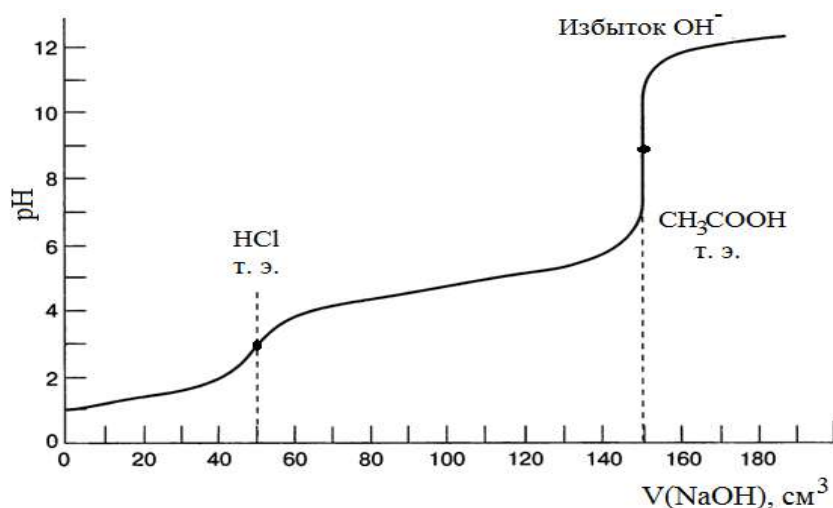


Рис. 14. Кривая титрования смеси соляной и уксусной кислот раствором NaOH [8]

- Титрование *многоосновных кислот*. На кривой титрования таких систем (рис. 15) будет *несколько скачков* в соответствии с *количеством ступеней ионизации* кислоты. Если константы ионизации по ступеням отличаются менее чем в  $10^4$  раз, скачки титрования сливаются, и кислота титруется с меньшим количеством ступеней. Например, *серная кислота* будет титроваться как одноосновная кислота с одним скачком титрования, так как  $K_{a1} = 1$ ,  $K_{a2} = 1,15 \cdot 10^{-2}$ , ( $\Delta pK \cong 2$ ; т. е.  $\Delta pK < 4$ ), а *малоновая кислота* будет уже иметь две точки эквивалентности ( $K_{a1} = 4,2 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_{a2} = 2,6 \cdot 10^{-6}$ ;  $\Delta pK \geq 4$ ).

При рассмотрении *кривых титрования смеси оснований* варианты систем рассматривают по аналогии со смесями кислот.

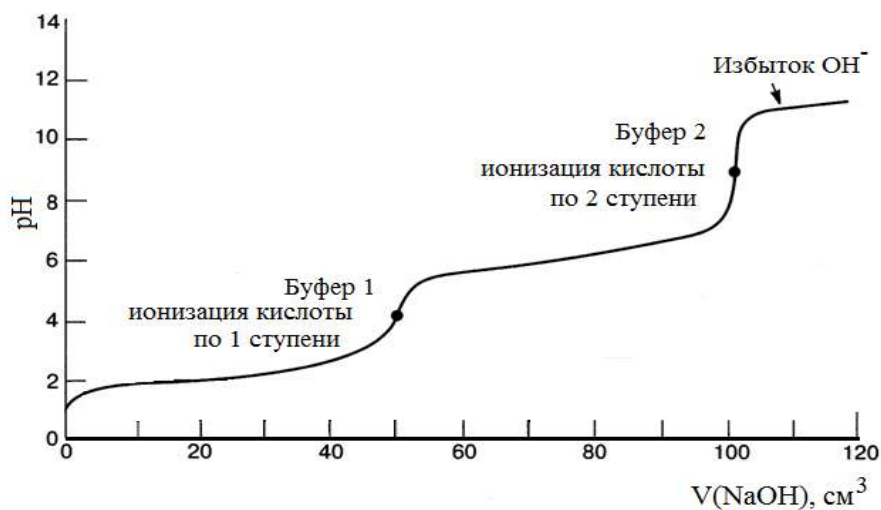


Рис. 15. Кривая титрования сернистой кислоты раствором гидроксида натрия [8]

*Кривые титрования солей слабых двухосновных кислот* (рис. 16), например карбонатов, на кривой титрования будет две точки эквивалентности, т. к. карбонат-ион подвергается протонированию по двум ступеням ( $K_{a1} = 2,1 \cdot 10^{-4}$ ;  $K_{a2} = 2,3 \cdot 10^{-8}$ ).

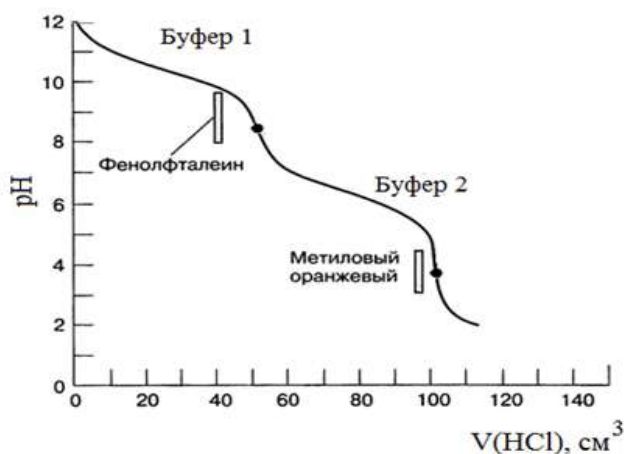
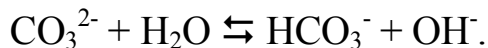
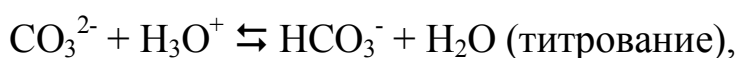


Рис. 16. Кривая титрования карбоната натрия раствором соляной кислоты [8]

До начала титрования в растворе присутствует соль слабой кислоты и сильного основания, подвергающаяся гидролизу по аниону по первой ступени, среда раствора *щелочная*:



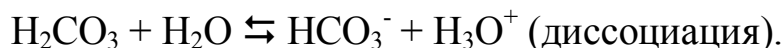
В процессе титрования *до первой ТЭ* к аниону кислоты присоединяется один протон, образуется кислый анион слабой кислоты, подвергающийся гидролизу по второй ступени:



Т. е. до первой ТЭ в растворе присутствует *буферная система 1*, содержащая  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . Вследствие этого *реакция среды слабощелочная* ( $\text{pH} > 7$ ).

*В первой ТЭ* в растворе присутствует только  $\text{HCO}_3^-$ , среда *слабощелочная* за счет его гидролиза.

При продолжении титрования кислого аниона слабой двухосновной кислоты до второй ТЭ образуется *буферная система 2*, состава  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{CO}_3$ . Раствор до второй ТЭ слабокислый из-за частичной диссоциации по первой ступени образующейся кислоты:



*Во второй ТЭ* присутствует только слабая угольная кислота, вследствие диссоциации среда во второй ТЭ *слабокислая*, ( $\text{pH} < 7$ ).

Аналогичный ход будет иметь кривая титрования смесей, например,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ .

В методе нейтрализации возможно титрование с индикаторами, добавляемыми в титруемую смесь поочередно. Так,

при титровании пробы, содержащей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ , вначале добавляют фенолфталеин ( $pT = 9$ ) и титруют раствором  $\text{HCl}$  до исчезновения его окраски. При этом  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  превращается в  $\text{NaHCO}_3$ . Затем добавляют метиловый оранжевый ( $pT = 4$ ) и дотитровывают  $\text{NaHCO}_3$ , находившийся в начальной смеси и образовавшийся из  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Содержание каждого компонента в смеси рассчитывают, зная объем  $\text{HCl}$ , затраченный на титрование с одним и другим индикатором. Методики анализа таких смесей разрабатывают на основании анализа кривых титрования каждого компонента смеси.

**Влияние различных факторов на скачок титрования.** К факторам, влияющим на величину скачка кислотно-основного титрования можно отнести *температуру, концентрацию определяемых веществ и титранта, а также природу реагентов.*

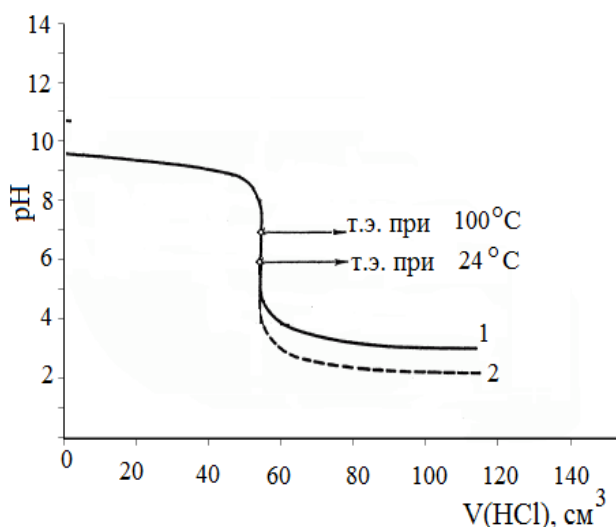


Рис. 17. Кривые титрования раствора  $\text{NaOH}$  раствором  $\text{HCl}$  при разных температурах: 1 – при  $100^\circ\text{C}$ ; 2 – при  $24^\circ\text{C}$  [6]

*Влияние температуры.* Изменение температуры приводит к изменению констант диссоциации слабых кислот и оснований, что сказывается на величине скачка титрования. Повышение температуры приводит к уменьшению скачка на кривой титрования. Это объясняется тем, что с ростом температуры увеличивается ионное произведение воды ( $K_w$ ) (примерно в

100 раз при возрастании температуры от  $18^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$ ). Если при комнатной температуре  $K_w$  равно  $10^{-14}$ , то при  $100^\circ\text{C}$  ионное произведение воды становится приблизительно равно  $10^{-12}$ . В результате в точке нейтральности величина

pH будет не 7, а 6, что и приводит к изменению величины скачка кривой титрования (рис. 17).

На величину скачка на кривой титрования влияет *сила титруемых кислот и оснований* (рис. 18).

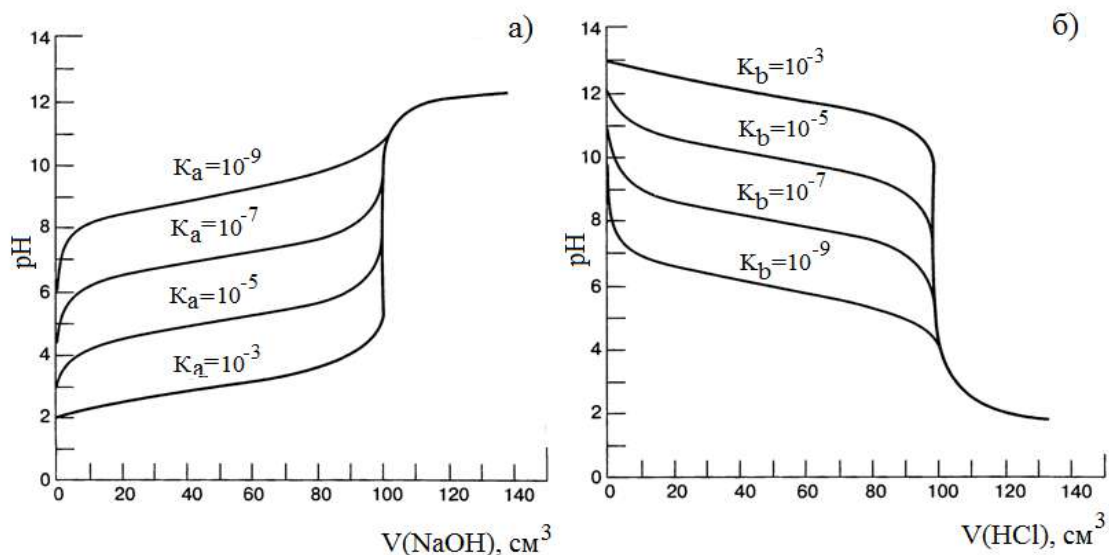


Рис. 18. Кривые титрования растворов слабых кислот (а) и оснований (б) с разными значениями констант ионизации [8]

Чем выше константа ионизации кислоты или основания, тем больше скачок на кривой титрования. Причина изменения скачка на кривой титрования заключается в следующем: чем сильнее кислота, тем больше концентрация  $H^+$ , тем ниже значение pH. Поэтому *очень слабые кислоты (основания)*, у которых показатель константы ионизации  $pK < 8$  ( $K < 10^{-8}$ ), титровать нецелесообразно, так как скачок титрования практически отсутствует и прямое титрование использовать нельзя. Например, титрование *фосфорной кислоты* гидроксидом натрия будет идти по двум первым ступеням ионизации кислоты, как трехосновную кислоту ее оттитровать нельзя, так как ее константа ионизации по третьей ступени очень мала ( $K_{a3} = 5,0 \cdot 10^{-13} < 1 \cdot 10^{-8}$ ).

Чем выше *концентрация* определяемого вещества и титранта, тем больше скачок на кривой титрования (рис. 19). С понижением концентрации растворов уменьшается и ска-

чок на кривой титрования. Поэтому *практически невозможно оттитровать* сильные кислоты и основания с концентрацией менее  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, а слабые при  $c(X) < 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>.

☑ С уменьшением концентрации слабой кислоты (рис. 19б) величина рН в точке эквивалентности уменьшается (чего не происходит в случае сильных кислот).

☑ При изменении концентрации следует тщательно подходить к выбору индикатора, как видно из рис. 19, что для сильно разбавленных растворов ( $c \approx 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>) фенолфталеин оказывается непригодным, хотя его можно использовать при титровании более концентрированных растворов.

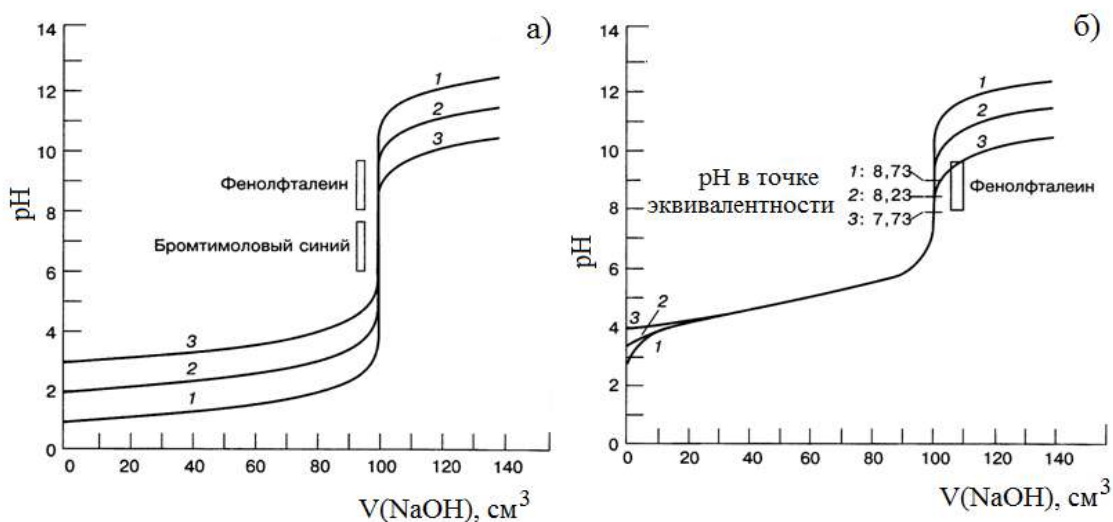


Рис. 19. Кривые титрования сильной (а) и слабой (б) кислоты в зависимости от ее концентрации: 1- 0,1 моль/дм<sup>3</sup>; 2- 0,01 моль/дм<sup>3</sup>; 3- 0,001 моль/дм<sup>3</sup>. Концентрация рабочего вещества (NaOH) равна концентрации кислоты [8]

### Характеристики метода кислотно-основного титрования.

**Рабочими веществами** (РВ) в методе нейтрализации являются растворы сильных кислот и сильных оснований (щелочей) с молярной концентрацией эквивалентов порядка 0,1 и 0,01 моль/дм<sup>3</sup>, редко – 1 моль/дм<sup>3</sup>.

В зависимости от природы рабочих веществ методы кислотно-основного титрования делят на:

- **алкалиметрию** (*alkalis* – щелочь), РВ: щелочи (NaOH, KOH, иногда  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ );
- **ацидиметрию** (*acidum* – кислота), РВ: кислоты (HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , иногда  $\text{HClO}_4$ ).

Рабочие вещества метода нейтрализации не являются первичными стандартами. Например, NaOH гигроскопичен, легко поглощает  $\text{CO}_2$  из воздуха, поэтому приготовить их растворы по точной навеске невозможно. Растворы *щелочей* готовят по приблизительной навеске или путем разбавления ранее приготовленных концентрированных растворов. Растворы *кислот* готовят разбавлением концентрированных растворов, в виде которых их выпускает промышленность. Самым удобным способом приготовления растворов рабочих веществ в методе нейтрализации является приготовление их из *фиксанала*.

**Установочные вещества** (УВ). В *ацидиметрии* для определения точной концентрации кислот в качестве установочных веществ применяют соли некоторых слабых кислот:

- безводный карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , реакция, протекающая при титровании:



- декагидрат тетрабората натрия (бура)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Реакция, протекающая при титровании, описывается уравнением:



В *алкалиметрии* для определения точной концентрации щелочей применяют некоторые органические кислоты или их однозамещенные соли:

- дигидрат щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;

- янтарную кислоту  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$  ( $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ );
- бензойную кислоту  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ;
- бифталат калия  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  ( $\text{KOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ );
- битартрат калия  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  ( $\text{KOOC}-(\text{CH}(\text{OH}))_2-\text{COOH}$ ).

Первые два вещества применяют наиболее часто. Это твердые кристаллические вещества, которые после перекристаллизации получаются достаточно чистыми, строго соответствующими своим формулам. Янтарная кислота в качестве стандартного вещества удобнее щавелевой, т. к. она не содержит кристаллизационной воды, и нет основания опасаться ее выветривания при хранении.

**Определяемые вещества** в методах кислотно-основного титрования.

*Ацидиметрию* применяют для определения:

- сильных оснований;
- слабых однокислотных оснований с  $K_d \geq 10^{-8}$ ;
- некоторых основных солей;
- некоторых солей слабых кислот и органических соединений, обладающих основными свойствами;
- некоторых смесей солей;
- некоторых смесей оснований и солей (например,  $\text{NaOH}$  с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

*Алкалиметрию* применяют для определения:

- сильных кислот;
- слабых одноосновных кислот с  $K_d \geq 10^{-8}$ ;
- некоторых кислых солей;
- некоторых солей слабых оснований и органических соединений, обладающих кислыми свойствами;
- многоосновных кислот, смесей кислот.

При определении *смесей слабых кислот*, их константы диссоциации должны отличаться в  $10^4$  раз.

**Способы титрования.** В методах кислотно-основного титрования применяют все известные в титриметрии способы титрования.

- *Прямое титрование.* Например, определение содержания летучих кислот (уксусной, муравьиной, пропионовой, масляной, валериановой) в виноградных винах, определение титруемой кислотности пива, виноградных и плодово-ягодных вин и др. продуктов.

- *Обратное титрование.* Например, определение содержания азота в органических соединениях (белка в мясе и мясных продуктах, молоке, муке и др.) по методу Кьельдаля.

- *Заместительное титрование.* Например,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  является очень слабой кислотой ( $K_a = 6 \cdot 10^{-10}$ ). Для усиления ее кислотных свойств получают при взаимодействии с глицерином глицероборную кислоту. Она является сильной кислотой и легко оттитровывается  $\text{NaOH}$  в присутствии фенолфталеина.

☑ В некоторых анализах *в качестве растворителя* применяют не воду, а *смеси воды с органическими растворителями* (спиртом, эфиром). Широкое распространение в анализе многих соединений получило *неводное титрование*. Смеси воды с органическими растворителями и неводные растворители применяют с одинаковой целью при титровании, как правило, слабых кислот и оснований, а также их солей. Такой целью является повышение диссоциации ОВ и, как следствие, более четкое определение точки эквивалентности.

**В пищевой промышленности** методами кислотно-основного титрования определяют титруемую кислотность муки, молока, меда, сметаны, яичного порошка, теста, хлебобулочных изделий, гидрокарбонатную жесткость воды, белок по методу Кьельдаля, щелочность печенья.

Кислотность пищевых продуктов выражается в градусах. Кислотность молока и молочных продуктов выражают в градусах Тернера ( $^{\circ}\text{T}$ ), муки и полуфабрикатов из муки – в градусах Неймана ( $^{\circ}\text{H}$ ), жиров, масел и маргарина – в градусах Кеттсторфера ( $^{\circ}\text{K}$ ). Например, кислотность муки высшего сорта – 3  $^{\circ}\text{H}$ ; первого сорта – 3,5  $^{\circ}\text{H}$ ; второго сорта – 4,5  $^{\circ}\text{H}$ . Кислотность молока – 16–18  $^{\circ}\text{T}$ , кефира – 85–130  $^{\circ}\text{T}$ , сметаны

– 60–100 °Т; масла подсолнечного – 0,4 °К; жира кулинарного – 0,5 °К; маргарина – 2–2,5 °К.

Это также один из показателей качества пива, напитков, вин. Он характеризует суммарное содержание свободных органических кислот в винах. Титруемая кислотность вин колеблется в пределах 5–7 г/дм<sup>3</sup> (в пересчете на винную кислоту).

Подробные методики определения этого показателя для различных видов сырья и готовых пищевых продуктов приведены в ГОСТах, например, ГОСТ 5898-87 «Изделия кондитерские. Методы определения кислотности и щелочности», ГОСТ 12788-87 «Пиво. Методы определения кислотности».

Кроме титруемой кислотности, важным показателем при оценке качества вин является показатель «массовая доля летучих кислот», также определяемый методом кислотно-основного титрования.

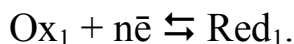
### ***Контрольные вопросы***

1. В чем сущность метода нейтрализации?
2. Какие рабочие вещества используют в методах нейтрализации?
3. Какие установочные вещества применяют в методах нейтрализации?
4. Что такое кривая титрования в методе нейтрализации? От чего зависит форма и величина скачка на кривой кислотно-основного титрования?
5. Какие вещества можно определять в методах кислотно-основного титрования? Какие анализы пищевых продуктов основаны на методе нейтрализации?

### 2.3. МЕТОД ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ (РЕДОКСИМЕТРИЯ)

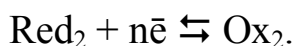
**Из истории методов.** Основателем этих методов анализа принято считать французского химика-технолога Франсуа А. Декруазиля (1751–1825). В 1787–1788 гг. он предложил титрование серноокислым раствором индиго (красителя, способного восстанавливаться) растворов, с помощью которых отбеливали ткани. Важный вклад в развитие редоксиметрии внесли также химики Карл Шварц и Фредерик Маргерит. Первый в 1853 г. предложил титровать иод тиосульфатом, второй в 1846 г. предложил метод перманганатометрии.

**Теоретические основы метода.** При титровании в методах редоксиметрии происходят окислительно-восстановительные реакции. Окислительно-восстановительная реакция протекает с изменением степеней окисления элементов, входящих в ту или иную форму реагирующих веществ. Ион, проявляющий в реакции окислительные свойства (*Ox*), присоединив электроны, превращается в свою восстановленную форму (*Red*):

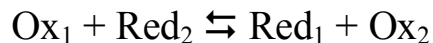


Ион, проявляющий в реакции восстановительные свойства, отдав электроны, превращается в свою окисленную форму:

Например,



Окисленная и восстановленная формы вещества представляют собой *сопряженную* или *редокс-* пару ( $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$ ;  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$ ). Полуреакции окисления и восстановления неосуществимы одна без другой: если есть донор электронов, то должен быть и акцептор. Реально протекает суммарная окислительно-восстановительная реакция, при этом число отдаваемых и принимаемых электронов должно быть одинаково:



Восстановленных форм у окислителя и окисленных форм у восстановителя может быть несколько. Это определяется природой окислителя и восстановителя и условиями протекания реакции.

Главной характеристикой окислителя и восстановителя является величина их *окислительно-восстановительного потенциала*. Она позволяет количественно охарактеризовать процесс присоединения или отдачи электронов между конкретными окисленными и восстановленными формами.

☑ Чаше *направление окислительно-восстановительной реакции и глубину ее протекания* оценивают, сравнивая *стандартные потенциалы* ( $E^0_{\text{Ox/Red}}$ ), а в реальных условиях – *формальные потенциалы* ( $E^0_{\text{Ox/Red}}$ ).

**Стандартные потенциалы**  $E^0_{\text{Ox/Red}}$  измеряют в гальваническом элементе (рис. 20) относительно *стандартного водородного электрода (СВЭ)*,  $E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$  которого принят равным нулю при любой температуре. Их приводят в *справочных таблицах* для *полуреакций восстановления*.

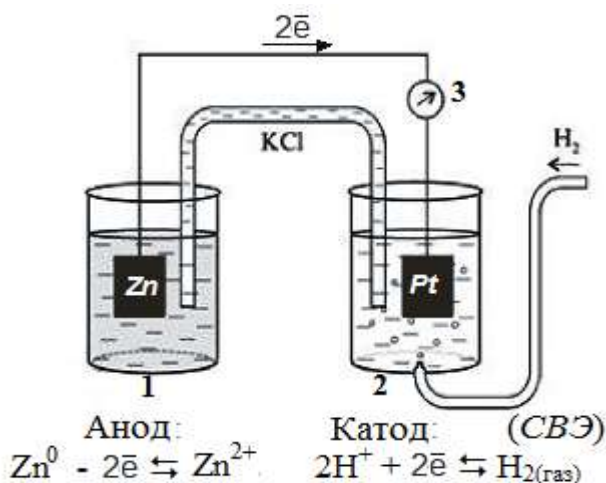


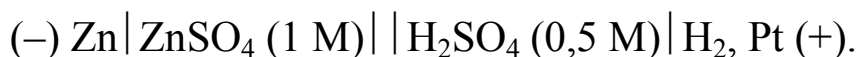
Рис. 20. Схема гальванического элемента (на примере цинкового и стандартного водородного электродов): 1- цинковый электрод (анод), 2- СВЭ (катод), 3 – гальванометр [2].

В стандартных условиях ( $T = 298\text{ K}$ ,  $P = 1.01 \cdot 10^5\text{ Па}$  (или  $1\text{ атм.}$ ),  $C = 1\text{ моль/дм}^3$ ) активности всех участников полуреакции равны 1, т. е. стандартный потенциал не зависит от ионной силы раствора. Чем больше  $E^0_{\text{Оx/Red}}$ , тем более сильным окислителем является окисленная форма пары и более слабым восстановителем – ее восстановленная форма.

☑ *Схема* гальванического элемента представляется следующим образом. Слева направо указывают:

- анод (*присваивают* знак «–»);
- границу раздела фаз (вертикальная черта);
- электролиты в анодном полуэлементе;
- границу раздела полуэлементов (две вертикальные черты);
- электролиты в катодном пространстве;
- границу раздела фаз (вертикальная черта); катод (*присваивают* знак «+»).

Например, гальванический элемент (границей раздела полуэлементов в растворе служит солевой мостик с KCl) с рис. 20 запишем в виде:



☑ Для определения направления реакции в условиях, близких к стандартным, необходимо рассчитать разницу стандартных потенциалов полуреакций:

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{Оx}_1/\text{Red}_1} - E^0_{\text{Оx}_2/\text{Red}_2}. \quad (36)$$

При  $\Delta E^0 > 0$  реакция окисления-восстановления протекает в *прямом*, а при  $\Delta E^0 < 0$  – в *обратном направлении*. Окислительно-восстановительная реакция стремится идти в том направлении, при котором разность между потенциалом окислителя и восстановителя будет наибольшей.

**Реальный окислительно-восстановительный потенциал.** В *реальных условиях* химического равновесия величина

потенциала зависит от температуры и активностей окисленной и восстановленной форм. Количественно эта зависимость равновесного потенциала для полуреакции  $mOx + n\bar{e} \rightleftharpoons kRed$  (E) выражается *уравнением Нернста*:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^m}{a_{Red}^k} \quad (37)$$

где R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К);

T – абсолютная температура (К);

n – число присоединяемых или отдаваемых электронов;

F – число Фарадея (96500 Кл/моль);

a – активности окисленной и восстановленной форм;

m, k – стехиометрические коэффициенты в полуреакции.

☑ Обычно вместо активностей в расчетах используют *равновесные концентрации* окисленной и восстановленной форм, пренебрегая различием в величинах коэффициентов активностей обеих форм, которые при близких значениях сокращаются. После подстановки постоянных величин и переходя к десятичным логарифмам, получаем коэффициенты 0,059 при 25 °С и 0,058 при 20 °С. В результате при 25 °С упрощенное уравнение Нернста примет вид:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[Ox]^m}{[Red]^k} \quad (38)$$

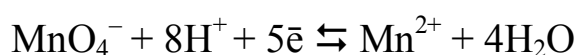
☑ При расчете величины реального потенциала необходимо помнить следующее.

1. Если *одна из форм* окислителя или восстановителя представляет собой *твердое, плохо растворимое* в воде *вещество*, то в уравнение Нернста она *не входит* (считается величиной постоянной, учтенной в значении потенциала).

2. Концентрация участвующей в полуреакции *воды* при расчете потенциала *не учитывается* ( $[H_2O] = \text{const}$ ).

3. Если *одна из форм* окислителя или восстановителя представляет собой *малорастворимый газ*, то в уравнение Нернста она *не входит*.

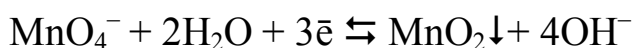
4. Если полуреакция окисления (или восстановления) протекает при участии ионов  $H^+$  или  $OH^-$ , величина их концентрации вносится под знак логарифма с соответствующей окисленной или восстановленной формой в степени, равной соответствующему стехиометрическому коэффициенту. Например, для полуреакции



уравнение Нернста при 25 °C имеет вид:

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]};$$

а для полуреакции



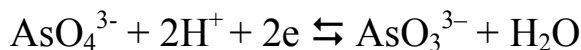
принимает вид:

$$E_{MnO_4^-/MnO_2} = E_{MnO_4^-/MnO_2}^0 + \frac{0.059}{3} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[OH^-]^4}.$$

**Влияние различных факторов на величину потенциала.** Заметное *влияние ионной силы* на величину реального потенциала может проявляться, когда окисленная и восстановленная формы элементов входят в состав ионов с сильно отличающимися зарядами, или при разном числе ионов в правой и левой части полуреакций (если приходится учитывать коэффициенты активности ионов – участников окислительно-восстановительной полуреакции).

*Влияние pH* на величину потенциала проявляется для полуреакций, протекающих с участием  $H^+$  и  $OH^-$ , причем оно

может быть настолько значительным, что способно изменить направление окислительно-восстановительной реакции. Например, для полуреакции



уравнение Нернста при 25 °С можно записать:

$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]}$$

или

$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^{0'} + \frac{0.059}{2} \lg \left[ \frac{\text{AsO}_4^{3-}}{\text{AsO}_3^{3-}} \right],$$

где  $E^{0'}$  – формальный потенциал, равный:

$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^{0'} = E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg [\text{H}^+]^2 = 0.57 - 0.059 \text{ pH}.$$

Если предполагается определение арсенит-иона по реакции окисления иодом ( $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,54 \text{ В}$ ), то рассчитанная по уравнению (35) разница формальных потенциалов равна:

при  $\text{pH} = 0$ :  $E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^{0'} = 0,57 \text{ В}$ ;  $\Delta E^0 = 0,54 - 0,57 = -0,03 \text{ В} < 0$ ;

при  $\text{pH} = 4$ :  $E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^{0'} = 0,33 \text{ В}$ ;  $\Delta E^0 = 0,54 - 0,33 = 0,21 \text{ В} > 0$ ;

при  $\text{pH} = 8$ :  $E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^{0'} = 0,10 \text{ В}$ ;  $\Delta E^0 = 0,54 - 0,10 = 0,44 \text{ В} > 0$ .

Т. е. при  $\text{pH} > 0$  реакция меняет направление.

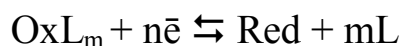
*Влияние комплексообразования* на величину потенциала проявляется, если окисленная или восстановленная формы системы могут связываться в комплексы:



В этом случае образуется новая редокс-пара  $\text{OxL}_m/\text{Red}$  (или  $\text{Ox}/\text{RedL}_m$ ), стандартный потенциал которой связан с потенциалом пары  $\text{Ox}/\text{Red}$  через константу побочной реакции – в данном случае *константу устойчивости* преобладающего по составу комплекса  $\beta$ . При этом равновесную концентрацию образующей комплекс формы можно записать:

$$[\text{Ox}] = [\text{OxL}_m]/\beta_m [\text{L}]^m \text{ или } [\text{Red}] = [\text{RedL}_m]/\beta_m [\text{L}]^m.$$

При участии  $\text{OxL}_m$  в полуреакции



уравнение Нернста (при 25 °C) примет вид:

$$E_{\text{OxL}_m/\text{Red}} = E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^{0'} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_m]}{[\text{Red}]} \quad (39)$$

где

$$E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^{0'} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 - \frac{0.059}{n} \lg \beta_m - \frac{0.059}{n} \lg [\text{L}]^m \quad (40)$$

Аналогично, при связывании восстановленной формы в комплекс:

$$E_{\text{Ox}/\text{RedL}_m} = E_{\text{Ox}/\text{RedL}_m}^{0'} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{RedL}_m]} \quad (41)$$

где

$$E_{\text{Ox}/\text{RedL}_m}^{0'} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \beta_m + \frac{0.059}{n} \lg [\text{L}]^m \quad (42)$$

Реакции комплексообразования используют для маскирования мешающих ионов.

*Влияние образования малорастворимых соединений* на величину потенциала оценивается также с учетом соответствующей константы побочной реакции – в данном случае

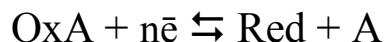
константы растворимости малорастворимого электролита или произведения растворимости  $K_S$ . Для реакции образования осадка ионом А:



равновесную концентрацию образующей осадок формы можно записать:

$$[\text{Ox}] = K_S^0 / [\text{A}] \text{ или } [\text{Red}] = K_S^0 / [\text{A}].$$

В результате при протекании полуреакции



получаем уравнение Нернста (при 25 °C):

$$E_{\text{OxA/Red}} = E_{\text{OxA/Red}}^{0'} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{1}{[\text{Red}][\text{A}]} \quad (43)$$

где

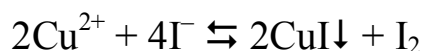
$$E_{\text{OxA/Red}}^{0'} = E_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{0.059}{n} \lg K_S^0 \quad (44)$$

Аналогично, если восстановленная форма малорастворима:

$$E_{\text{Ox/RedA}} = E_{\text{Ox/RedA}}^{0'} + \frac{0.059}{n} \lg [\text{Red}][\text{A}] \quad (45)$$

где формальный потенциал рассчитывается по уравнению (44).

Образование малорастворимого соединения может, в итоге, изменить направление реакции. Например, для реакции



расчет  $\Delta E^0$  без учета реакции образования осадка показывает, что реакция должна протекать в обратном направлении:

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} - E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,153 - 0,54 = -0,387 \text{ В} < 0.$$

Однако, если рассчитать формальный потенциал для полуреакции с учетом образования  $\text{CuI}$  по уравнению (44), получим:

$$E^{0'}_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} - \frac{0.059}{n} \lg K_s^0 = 0.153 - \frac{0.059}{1} \lg 1.1^{-12} = 0.858 \text{ В}$$

тогда

$$\Delta E^0 = E^{0'}_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} - E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,858 - 0,54 = 0,318 \text{ В} > 0.$$

**Требования, предъявляемые к реакциям окисления-восстановления в методах редоксиметрии.** Окислительно-восстановительные реакции имеют несколько особенностей, которые необходимо отметить:

**1.** *Часто протекают с малой скоростью.* Окислительно-восстановительные реакции являются сложными реакциями, так как вероятность одновременного столкновения большого числа ионов мала. Поэтому в процессе окисления-восстановления образуются нестойкие промежуточные соединения или ионы, постепенно превращающиеся в продукты реакции.

**2.** *Характеризуются обратимостью,* поэтому общие требования, предъявляемые к реакциям, используемым в титриметрическом анализе (см. раздел 2.1.2), для реакций окисления-восстановления следует уточнить. В количественном анализе в методах редоксиметрии можно применять только такие реакции, в которых потенциал окислителя больше потенциала восстановителя на 0,4 В. Необходимая разность

между потенциалом окислителя и восстановителя обеспечивает большую величину константы равновесия в окислительно-восстановительном процессе, т. е. практическое протекание реакции до конца.

На **скорость реакций окисления-восстановления** влияют следующие факторы.

1. *Концентрация реагирующих веществ.* Согласно закону действия масс, при постоянной температуре скорость данной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Следовательно, скорость прямой реакции, выражающей процесс титрования, тем выше, чем больше равновесные концентрации определяемого и рабочего веществ. Отмечая влияние концентраций на скорость реакции, можно привести следующий пример. Реакция



в разбавленных растворах при концентрациях меньше 0,05 моль/дм<sup>3</sup> протекает слишком медленно, в концентрированных растворах протекает практически до конца.

Но все же следует отметить, что многие реакции окисления-восстановления протекают очень медленно даже при высоких концентрациях реагирующих веществ. В таких случаях применяют методы обратного титрования или прибегают к другим способам увеличения скорости реакций.

2. *Влияние рН среды.* Скорость реакции очень часто зависит от величины концентрации ионов водорода. В связи с этим титрование проводят при определенных значениях рН среды.

3. *Повышение температуры.* Согласно правилу Вант-Гоффа, повышение температуры на каждые 10 °С увеличивает скорость любой реакции в 2–4 раза. Нередко реакция, практически не идущая при комнатной температуре, при нагревании протекает с достаточной скоростью. Например, реакция



при комнатной температуре идет очень медленно. При 70–80 °С эта реакция протекает со скоростью, достаточной для того, чтобы ее можно было применить в редоксиметрии.

4. *Влияние катализаторов.* Скорость реакции окисления-восстановления может быть увеличена за счет присутствия катализатора. Катализатором может быть постороннее вещество и продукт реакции. Явление образования катализатора во время самой реакции окисления-восстановления называют *автокатализом*. Возникновение этого явления можно наблюдать, например, при титровании перманганатом калия щавелевой кислоты. Несмотря на большую разность потенциалов:

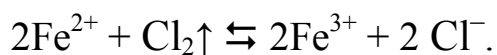
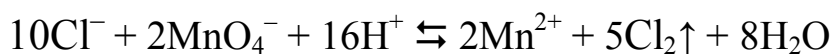
$$\Delta E^0 = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - E^0_{\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1,51 - (-0,49) = 2,00 \text{ В},$$

первые капли перманганата обесцвечиваются медленно. Быстрое протекание реакции начинается только тогда, когда в растворе накопится некоторое количество ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , которые и оказывают каталитическое действие на скорость данной реакции. Если же ионы  $\text{Mn}^{2+}$  присутствуют в самом начале в реакции, то она протекает быстро.

**Сопряженные (индуцированные) реакции окисления-восстановления.** Иногда в одной и той же среде происходят две реакции окисления-восстановления, из которых одна зависит от другой. Например, хромовая кислота не окисляет винную кислоту, но окисляет мышьяковистую кислоту. Если же хромовой кислотой действовать на смесь винной и мышьяковистой кислот, то они обе окисляются. Следовательно, мышьяковистая кислота, окисляясь хромовой кислотой, способствует окислению винной кислоты, т. е. реакция окисления винной кислоты зависит от реакции окисления мышьяковистой кислоты, т. к. обе реакции протекают одновременно.

Две реакции, из которых одна протекает самопроизвольно, а вторая – только тогда, когда в том же растворе происходит первая реакция, называются *сопряженными реакциями окисления-восстановления*. Первую реакцию называют *первичной*, вторую – *вторичной*. Вещество, принимающее участие в обеих реакциях, называют *актором*; вещество, которое принимает участие только в первичной реакции – *индуктором*; вещество, участвующее только во вторичной реакции – *акцептором*. Сопряженные реакции окисления-восстановления отличаются от каталитических реакций. После завершения реакций все три участвующих вещества (актор, индуктор и акцептор) превращаются в другие вещества.

При анализе смесей нельзя не учитывать возможность появления таких реакций. Например, определение  $\text{Fe}^{2+}$  по реакции с перманганатом нельзя проводить в солянокислой среде. Реакция между ионами  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Cl}^-$  в обычных условиях не протекает из-за близких значений окислительно-восстановительных потенциалов. Но реакция между  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Fe}^{2+}$  индуцирует реакцию между  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Cl}^-$ :



Следствием этого является завышенный расход титранта  $\text{KMnO}_4$  при определении  $\text{Fe}^{2+}$  в присутствии  $\text{Cl}^-$ . т. к. часть его расходуется на реакцию с хлорид-ионами, превращающимися в свободный хлор, который успевает улетучиться.

Химизм протекающих сопряженных реакций сложен и не всегда окончательно установлен.

**Кривые титрования в методах окисления-восстановления.** Процесс окислительно-восстановительного титрования моделируется кривыми, которые строят на основе расчетов потенциалов по уравнению Нернста для различных моментов титрования. До точки эквивалентности расчет ведут по потенциалу той окислительно-восстановительной па-

ры, в которую входит определяемое вещество и после точки эквивалентности – по рабочему веществу. Потенциал системы в точке эквивалентности вычисляют по формуле:

$$E_{тэ} = (n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0) / (n_1 + n_2), \quad (46)$$

где индексы 1 и 2 относятся к ОВ и РВ, соответственно;

$E^0$  – стандартный потенциал, В;

$n$  – число принятых / отданных электронов.

Отличие кривой окислительно-восстановительного титрования от кривой титрования в методе нейтрализации состоит в том, что *положение точки эквивалентности* на ней определяется стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции и величинами потенциалов ОВ и РВ (рис. 21).

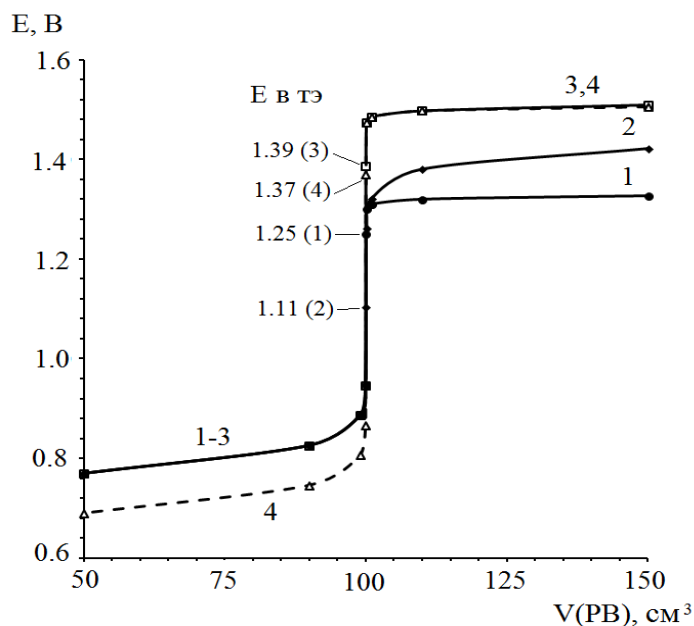


Рис. 21. Кривые окислительно-восстановительного титрования раствора  $\text{FeSO}_4$  в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $c(1/z^* \text{H}_2\text{SO}_4) = 1$  моль/дм<sup>3</sup>) раствором:  
1-  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; 2-  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ; 3, 4-  $\text{KMnO}_4$  (4- в присутствии 1М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ );  
 $c(1/z^* \text{ОВ}) = c(1/z^* \text{РВ}) = 0.10$  моль/дм<sup>3</sup>

Величина *скачка титрования* зависит от концентраций реагирующих веществ (возрастает при увеличении концен-

траций). Также увеличения скачка можно добиться, связав один из участников реакции в прочный комплекс (рис. 20). Кроме того, величина скачка увеличивается при:

- увеличении разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов между ОВ и РВ;
- увеличении температуры;
- увеличении концентрации ионов  $H^+$ , если они входят в уравнение Нернста.

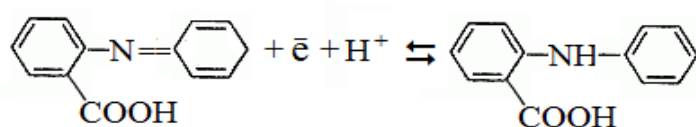
В окислительно-восстановительном титровании возможно раздельное определение компонентов из смеси окислителей или восстановителей в том случае, когда разность между реальными окислительно-восстановительными потенциалами соответствующих пар достаточно велика ( $\Delta E \geq 0,4 \text{ В}$ ). При этом на кривой титрования будет отмечаться столько точек эквивалентности, сколько компонентов находится в анализируемой смеси.

**Фиксирование точки эквивалентности в редоксиметрии.** В методах окисления-восстановления фиксировать точку эквивалентности можно как безиндикаторным способом, так и с использованием индикаторов различного типа.

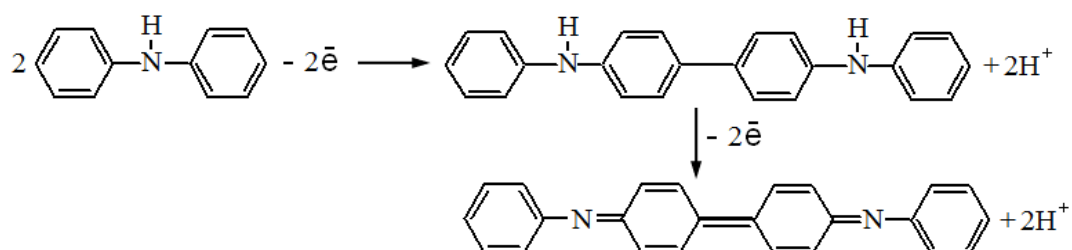
Титрование *без индикатора* характерно для перманганатометрии, т. к. раствор  $KMnO_4$  окрашен в фиолетово-красный цвет.

*Индикаторы*, применяемые в редоксиметрии, можно разделить на три группы.

*Окислительно-восстановительные индикаторы (редокс-индикаторы)* – органические вещества, окисленная и восстановленная формы которого имеют разную окраску. Изменение цвета редокс-индикатора происходит при достижении системой определенного потенциала и обусловлено изменением его структуры с образованием хромофорных групп (см. раздел 2.1.3). Например, для *N-фенилантраниловой кислоты* наблюдается обратимая перегруппировка при  $E = 1,00 \text{ В}$ :

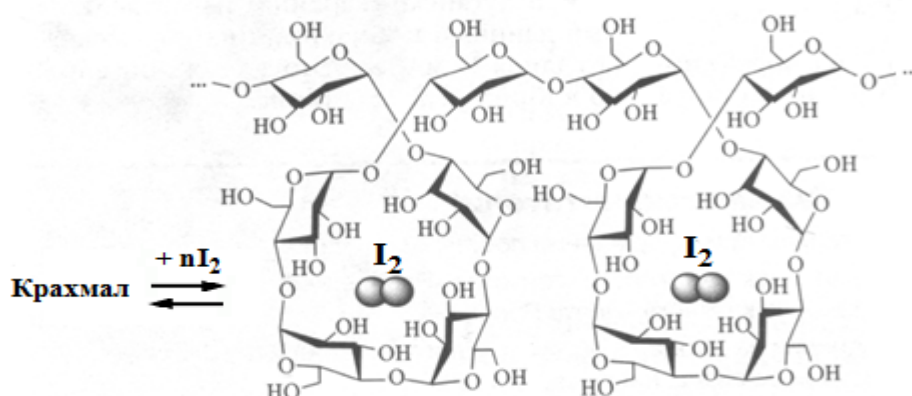


В то же время для *дифениламина* изменение структуры при  $E = 0,76$  В необратимо из-за бензидиновой перегруппировки:

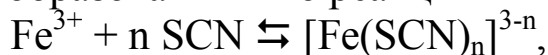


Изменение окраски редокс-индикатора (*интервал перехода индикатора (ИП)*), происходит в очень узком диапазоне потенциалов (см. раздел 2.1.3).

*Специфические индикаторы.* Как уже упоминалось (см. раздел 2.1.3), к этому типу индикаторов относится *крахмал*, со структурной единицей которого (амилозой) иод в присутствии иодид-ионов образует соединение включения синего цвета [9]:



К этой группе индикаторов можно отнести также *роданид* калия или аммония, который используют при титровании ионов  $\text{Fe}^{3+}$  раствором какого-либо восстановителя (например, аскорбиновой кислоты). В точке эквивалентности комплекс красного цвета, образованный по реакции

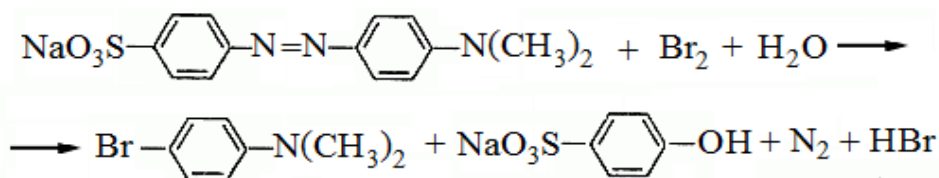


разрушается, и раствор обесцвечивается.

*Необратимые индикаторы* (см. раздел 2.1.3) *метиловый оранжевый* или *метиловый красный* используют в броматометрии. После точки эквивалентности избыток бромат-ионов реагирует с продуктом восстановления – бромид-ионом с образованием свободного брома:



Выделившийся свободный бром реагирует с индикатором и разрушает его:



Цвет раствора при этом переходит из красного в бледно-желтый.

К общим *требованиям, предъявляемым к индикаторам* (см. раздел 2.1.3), для индикаторов, применяемых в редоксиметрии, добавляются следующие:

- окраски окисленной и восстановленной форм индикатора должны резко отличаться друг от друга;
- индикатор должен быть устойчивым по отношению к кислороду воздуха, углекислому газу и свету.

Выбор редокс-индикатора осуществляется с помощью кривой титрования (см. раздел 2.1.4).

Наиболее широко на практике применяются окислительно-восстановительные индикаторы, потенциалы которых равны или превышают +0,76 В. Эти индикаторы используются в *дихроматометрии* (дифениламин и его производные, дифенилбензидин и др.), *цериметрии* (ферроин) и др. методах.

**Способы титрования.** *Прямое титрование* проводят, когда потенциал окислителя больше потенциала восстановителя не меньше чем на 0,4 В. Это обеспечивает необходимую полноту и скорость протекания реакции. Прямым титрованием определяют, например,  $\text{Fe}^{2+}$  по реакции с  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{I}_2$  с титрантом  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и др.

*Обратное титрование* применяют, если окислительно-восстановительная реакция при прямом титровании протекает медленно. Например, способом обратного титрования определяют содержание сульфидов в растворе методом иодиметрии.

*Титрование заместителя.* Этим способом титрования можно определять окислители (например  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ) методом иодометрии. С помощью этого способа титрования можно также определять вещества, не вступающие в окислительно-восстановительные реакции. Например,  $\text{CaCl}_2$  при определении методом редоксиметрии переводят в осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , который обрабатывают серной кислотой и выделившуюся щавелевую кислоту  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (заместитель) титруют раствором  $\text{KMnO}_4$ .

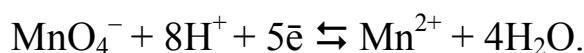
**Расчет молярной массы эквивалентов в редоксиметрии.** Молярная масса эквивалента рабочего или определяемого вещества равна молярной массе его, деленной на количество принятых или отданных одним молекулой соединения в условиях данной реакции электронов.

**Классификация методов редоксиметрии.** Всего в редоксиметрии известно около 50 методов, которые классифицируют по названию рабочего вещества. В качестве рабочих веществ применяют растворы самых разнообразных

окислителей и восстановителей. Наиболее распространенными методами являются следующие:

<i>Название метода:</i>	<i>Рабочее вещество:</i>
Перманганатометрия	KMnO <sub>4</sub>
Иодиметрия	I <sub>2</sub>
Иодометрия	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (вспом. в-во KI)
Дихроматометрия	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Броматометрия	KBrO <sub>3</sub>

**Перманганатометрия.** Это метод анализа, в котором в качестве *рабочего вещества* используют перманганат калия KMnO<sub>4</sub>. Перманганатометрическое определение чаще всего проводят в *кислой среде*, используя серную кислоту (соляную кислоту применять не рекомендуется, см. сопряженные реакции). При этом протекает реакция:



Окислительно-восстановительный потенциал данной системы выражается при 25 °C уравнением:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}.$$

Раствор перманганата имеет интенсивную малиново-красную окраску, поэтому, если нижний край мениска в бюретке плохо виден, то все отсчеты (установление на нулевую отметку и др.) можно делать по *верхнему краю мениска*.

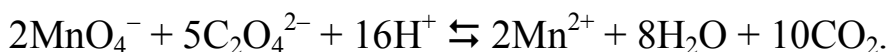
**Приготовление раствора KMnO<sub>4</sub>.** Для работы обычно используют растворы KMnO<sub>4</sub> с молярной концентрацией эквивалентов, равной 0,02–0,05 моль/дм<sup>3</sup>. Готовят раствор перманганата калия *по приблизительной навеске*. Его сухой реактив всегда содержит примеси продуктов восстановления, например, MnO<sub>2</sub>. В растворе KMnO<sub>4</sub> легко разлагается под влиянием восстановителей – аммиака, органических веществ, попадающих в воду с пылью. Кроме того, раствор перманга-

ната неустойчив из-за реакции с водой, катализируемой на свету диоксидом марганца:



Хранят растворы перманганата в темной бутылки (из темного стекла или обернутой темной бумагой) или в темном месте, тщательно защищая от попадания пыли. Концентрацию раствора  $\text{KMnO}_4$  можно устанавливать не ранее, чем через 7–10 дней после его приготовления. За это время окисление присутствующих в растворе восстановителей заканчивается.

**Установление концентрации раствора  $\text{KMnO}_4$ .** Перед установлением точной концентрации раствор перманганата калия фильтруют для удаления образовавшегося  $\text{MnO}_2$ . В качестве *установочных веществ* при определении концентрации перманганата используют *щавелевую кислоту* ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) или ее соли: *оксалат натрия*  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и *оксалат аммония*  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Наиболее удобным установочным веществом является оксалат натрия. Он не содержит кристаллизационной воды, почти негигроскопичен (не поглощает влагу из воздуха), чистая соль легко получается перекристаллизацией. Растворы  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  применяют только свежеприготовленные (они медленно разлагаются на свету и частично при стоянии разрушают стекло). Реакция окисления оксалатов перманганатом протекает сложно, в несколько стадий. Упрощенное уравнение имеет следующий вид:



Реакция восстановления перманганата оксалат-ионом автокаталитическая. Первые капли раствора  $\text{KMnO}_4$  обесцвечиваются довольно медленно, поэтому для ускорения реакции раствор с оксалатом натрия перед титрованием нагревают до 70–80 °С. Результат титрования получается точнее, если аликвоту оксалата вносят в нагретый раствор серной кис-

лоты. Кипятить (и долго греть) растворы оксалатов и щавелевой кислоты не рекомендуется, т. к. они разлагаются.

**Фиксирование точки эквивалентности.** Так как раствор перманганата ярко окрашен, титрование проводят без индикатора. В момент конечной точки титрования одна избыточная капля перманганата окрашивает весь раствор в бледно-розовый цвет.

**Определяемые вещества.** Титрование раствором перманганата используют в основном для определения восстановителей. Одним из важнейших является *определение*  $Fe^{2+}$ . Его проводят в кислой среде, при этом  $Fe^{2+}$  окисляется до  $Fe^{3+}$ :

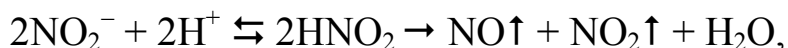


Титрование желательно проводить в присутствии фосфорной кислоты, которая связывает желтые ионы  $Fe^{3+}$  в бесцветный комплекс, облегчая фиксирование конечной точки титрования.

Перманганатометрию используют для определения *нитритов* по реакции:



Прямое титрование невозможно из-за неустойчивости нитритов в кислой среде:

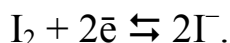


поэтому используют либо *реверсивное* титрование (рабочее вещество титруют определяемым), либо *обратное* титрование, когда избыток перманганата дотитровывают раствором соли Мора.

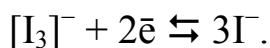
*Окислители* (V, Mo, Sn, Sb и др. в высшей степени окисления) определяют перманганатометрией после предварительного восстановления.

Раствор перманганата можно использовать для определения *ионов, образующих малорастворимые оксалаты* (Ca, Mg, Zn, Ba и др.), которые отделяют от раствора и растворяют в кислоте и затем оттитровывают выделившуюся щавелевую кислоту.

**Иодиметрия и иодометрия.** Реакция окисления-восстановления с участием иода обратима:



Кристаллический иод плохо растворим в воде, но в присутствии иодид-ионов образуется комплекс  $[\text{I}_3]^-$ , который в реакциях окисления-восстановления легко распадается с выделением молекулярного иода. При титровании протекает реакция:



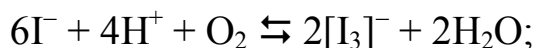
Окислительно-восстановительный потенциал данной системы выражается при 25 °С уравнением:

$$E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} = 0.54 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3}$$

Иод является окислителем и восстановителем средней силы, поэтому служит для определения и окислителей, и восстановителей.

***Условия проведения титрования с растворами иода:***

- иод – вещество летучее, поэтому титрование необходимо проводить «на холоде»;
- растворы, содержащие иод, хранят в темноте, так как свет ускоряет (особенно в кислых растворах) побочную реакцию окисления ионов  $\text{I}^-$  до  $\text{I}_2$  кислородом воздуха:



- титрование нельзя проводить в щелочной среде, т. к. при  $\text{pH} > 10$  протекает реакция:



Гипоиодидный ион  $\text{IO}^-$  является более сильным окислителем, чем  $\text{I}_2$ , поэтому его присутствие в титруемой смеси недопустимо.

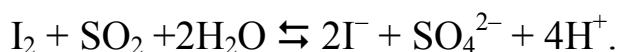
**Фиксирование точки эквивалентности.** Растворы иода окрашены в желто-коричневый цвет, поэтому титрование можно осуществлять без индикатора при условии отсутствия в растворе других окрашенных продуктов. Однако удобнее использовать в качестве индикатора *крахмал*, образующий с  $\text{I}_2$  соединение синего цвета. Чувствительность иод-крахмальной реакции очень высокая. Наименьшая концентрация иода, которую можно обнаружить с ее помощью, составляет при комнатной температуре  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> (при условии присутствия небольшого количества иодид-ионов).

☑ Метод титрования *восстановителей* раствором иода называют **иодиметрией**.

**Приготовление раствора иода.** Иод обычно содержит небольшое количество воды и примеси хлора или брома, но легко очищается *возгонкой*. Поэтому раствор иода можно приготовить *по точной навеске* предварительно очищенного препарата, растворяя ее в растворе иодида калия, или из *фиксана*.

**Определяемые вещества.** *Прямым титрованием* раствором иода определяют восстановители, потенциал которых меньше 0,2 В (сульфиды, тиосульфаты, аскорбиновая кислота,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  и др.). Восстановители с более высоким потенциалом определяют *обратным титрованием* из-за их медленного взаимодействия с иодом вблизи точки эквивалентности. Избыток раствора иода в этом случае дотитровывают раствором тиосульфата натрия. Примеры веществ, определяемых иодиметрией, приведены в приложении.

Еще одним примером использования титрования растворами иода является *определение воды по методу Фишера*, широко применяемое для определения небольших количеств воды во многих органических и неорганических соединениях, лекарственных препаратах, муке и др. Методика основана на том, что иод реагирует с диоксидом серы только в присутствии воды:

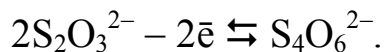


Иод используют в виде раствора в метаноле, диоксид серы – в виде раствора в пиридине. Смесь этих двух растворов называют *реактивом Фишера*. Конечную точку титрования фиксируют по появлению коричневой окраски свободного иода.

Прямая реакция восстановления иода протекает быстро, но обратная реакция окисления иодида идет медленнее. Поэтому использовать прямое титрование окислителей раствором иодида невозможно. Кроме того, раствор иодида окисляется кислородом воздуха. Для определения окислителей используют заместительное титрование.

☑ Определение *окислителей* методом титрования заместителя называют **иодометрией**. В качестве *рабочего вещества* используют тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , вспомогательного вещества – KI.

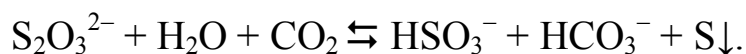
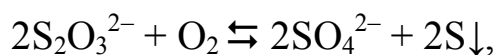
При окислении иодом тиосульфат превращается в тетраионат:



Окислительно-восстановительный потенциал данной системы выражается при 25 °C уравнением:

$$E_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} = 0.15 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[S_4O_6^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2}$$

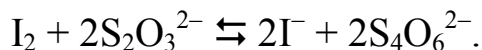
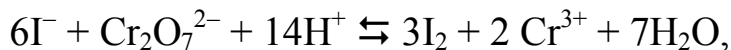
**Приготовление раствора  $Na_2S_2O_3$ .** Рабочие растворы тиосульфата готовят с молярной концентрацией эквивалентов, равной 0,02–0,05 моль/дм<sup>3</sup>. Тиосульфат натрия – кристаллогидрат состава  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ . При хранении кристаллизационная вода постепенно выветривается, и через некоторое время действительный состав соли перестает соответствовать ее формуле. В растворе  $Na_2S_2O_3$  взаимодействует с растворенным в воде углекислым газом и кислородом воздуха:



Кроме того, тиобактерии разлагают тиосульфат, следствием этого является интенсивное выделение серы и помутнение.

Раствор  $Na_2S_2O_3$  готовят *по приблизительной навеске*, вводя в раствор небольшое количество карбоната натрия для замедления окисления тиосульфата. Для предупреждения влияния тиобактерий вводят антисептик ( $HgI_2$ , хлороформ, фенол, хлорамин и др.) После приготовления раствор тиосульфата оставляют на 7–10 дней в темном месте.

Установление точной концентрации раствора  $Na_2S_2O_3$ . Точную концентрацию раствора тиосульфата устанавливают обычно по дихромату калия, используя титрование заместителя:



**Определяемые вещества.** Иодометрическое определение используется для определения многих окислителей.

Примеры веществ, определяемых иодометрией, приведены в приложении.

Одной из важнейших областей применения иодометрии является титриметрическое *определение меди*, широко применяемое в химической практике. Оно основано на окислении ионами  $\text{Cu}^{2+}$  иодид-ионов в слабокислой среде (pH от 2 до 4):



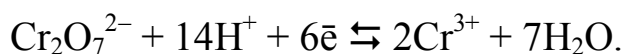
Направление реакции слева направо обусловлено образованием осадка  $\text{CuI}$  (см. влияние образования малорастворимых соединений на величину потенциала).

При использовании иодометрии возможно количественное *определение сильных кислот* (серной, хлороводородной и азотной), основанное на реакции, протекающей в кислой среде между иодидом и иодатом с выделением йода:



В нейтральной среде выделение йода прекращается. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата.

**Дихроматометрия.** В методе дихроматометрии в качестве *рабочего вещества* используют дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Титрование проводят в *кислой среде*. Реакция восстановления дихромат-иона протекает по схеме:



Окислительно-восстановительный потенциал данной системы выражается при 25 °C уравнением:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1.33 + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

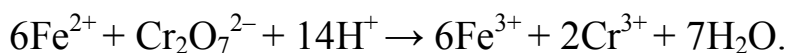
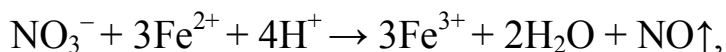
**Приготовление раствора  $K_2Cr_2O_7$ .** Дихромат калия – вещество стандартное, и его растворы готовят по точной навеске или из фиксанала.

Для **фиксирования точки эквивалентности** используют **редокс-индикаторы** – дифениламин, дифениламиносульфо кислоту, дифенилантраниловую кислоту.

**Определяемые вещества.** *Прямое титрование* определяют **восстановители**, реагирующие с дихроматом калия с достаточной скоростью ( $SO_3^{2-}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $I^-$ ,  $AsO_3^{3-}$ , аскорбиновую кислоту и др.). Определение  $Fe^{2+}$  методом дихроматометрии проводят прямым титрованием *в кислой среде* (добавляют смесь  $H_2SO_4 + H_3PO_4$ ) при комнатной температуре. В качестве индикатора используют дифениламин.

**Восстановители**, медленно реагирующие с  $K_2Cr_2O_7$  (этанол, гидрохинон и др.), определяют методом обратного титрования: кипятят с избытком  $K_2Cr_2O_7$  и через определенный промежуток времени оттитровывают остаток дихромата калия раствором подходящего восстановителя.

**Окислители** определяют после их предварительного восстановления до низшей степени окисления. Например, нитраты сначала восстанавливают при кипячении действием избытка  $Fe^{2+}$  и не вступивший в реакцию остаток  $Fe^{2+}$  титруют раствором дихромата:



**Применение методов окисления-восстановления в пищевой промышленности.** Перманганатометрию и дихроматометрию применяют и для анализа легко окисляющихся органических соединений (альдегидов, кетонов, спиртов, карбоновых кислот: щавелевой, винной, лимонной, яблочной, а также гидразогрупп).

В пищевой промышленности перманганатометрию можно использовать для определения содержания сахара в

пищевых продуктах и сырье, окисляемости воды, содержания нитритов в колбасных изделиях. Методом иодометрии в пищевой промышленности определяют витамин С в овощах и фруктах, остаточный хлор в хозяйственно-питьевой воде после ее хлорирования, медь в кондитерских изделиях, сернистую кислоту в производстве сырого кукурузного крахмала, содержание хлеба в котлетном фарше, олова в консервах, амилолитическую активность солода, иодного числа в жирах.

### ***Контрольные вопросы***

1. По какому принципу классифицируют методы редоксиметрии?
2. Какие факторы влияют на величину окислительно-восстановления потенциала? Как их учитывают?
3. Какие факторы влияют на скорость реакций окисления-восстановления?
4. Какие группы индикаторов применяют в методах окисления-восстановления?
5. Как готовят рабочие растворы в перманганатометрии, иодометрии? Какие установочные вещества используют в этих методах?

## 2.4. МЕТОД КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ (КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ И КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ)

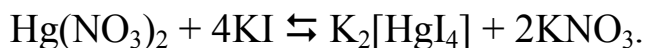
**Из истории методов.** Первые работы, посвященные *комплексометрическому* определению ионов, относятся к 1834 г. Они были проведены Либихом (1803–1873). Он описал определение цианидов раствором нитрата серебра:



Термин *комплексон* был предложен профессором Цюрихского университета Г. Шварценбахом (1904–1978) для органических лигандов группы аминополикарбоновых кислот. Синтез первых *комплексонов* относится к концу XIX в. Началом промышленного производства комплексонов можно считать 1930 год, когда германская фирма "*I.G. Farben Industry*" выпустила на мировой рынок два химических реагента, названные *Трилон А* и *Трилон Б*, для умягчения воды. Однако годом открытия *комплексометрического титрования* можно считать 1945 г. С 1950 г. этот метод получил международное признание для определения жесткости воды, а к 1955 г. его стали применять для определения большинства известных катионов металлов.

К комплексонам сначала относили аминополикарбоновые кислоты или их производные, содержащие аминодиацетатные группы  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ , связанные с различными алифатическими или ароматическими радикалами. В настоящее время известны соединения, в которых вместо алкилкарбоксильных групп присутствуют алкилфосфоновые, алкилсульфоновые и др.

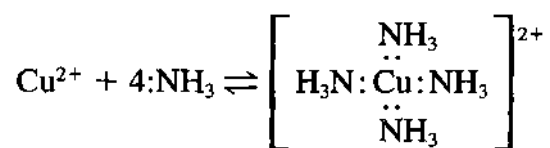
**Теоретические основы метода.** Реакцию комплексообразования можно определить как реакцию взаимодействия между ионами металла и лигандом:



*Лига́нд* (от лат. *ligare* – *связывать*) – атом, ион или молекула, связанные с неким центром (акцептором). Лигандами в химии комплексных соединений называют нейтральные молекулы или анионы, которые координируются вокруг центрального атома (*комплексообразователя*).

Образование комплексных соединений или ионов происходит вследствие появления в них особой *донорно-акцепторной* или *координационной* связи. Она образуется в том случае, если у лигандов имеется неподеленная пара электронов, а у комплексообразователя – вакантные места во внешней электронной оболочке для размещения неподеленной пары электронов лиганда (вакантная орбиталь). Лиганд выступает в роли донора электронов, комплексообразователь – в роли акцептора электронов. Неподеленная пара электронов при этом обобщается, образуя координационную связь. В *органических лигандах* донорные атомы входят в состав функциональных групп. В аналитической химии наиболее часто используют лиганды с донорными атомами кислорода, азота, серы.

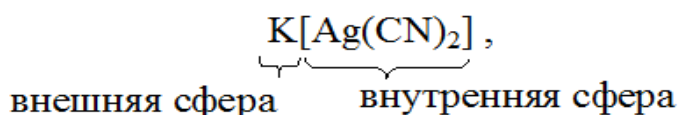
Простейшим примером лиганда может служить молекула аммиака, имеющая одну неподеленную электронную пару и способная к образованию комплекса с ионом меди [8]:



В результате данной реакции окраска раствора изменяется с бледно-голубой, присущей свободному (точнее, аква-тированному) иону  $\text{Cu}^{2+}$ , на темно-синюю, характерную для аммиачных комплексов меди. Таким образом, значительная часть свойств комплексных соединений обусловлена электронной конфигурацией центрального атома, донорными и акцепторными свойствами лигандов и природой связи между ионами металла и лигандами. Согласно координационной теории, разработанной швейцарским химиком А. Вернером

(1893), ставшим лауреатом Нобелевской премии в 1913 г., в молекуле комплексного соединения центральное положение занимает комплексообразователь – обычно положительно заряженный ион (чаще всего металл, акцептор электронов), вокруг него в непосредственной близости расположены или координированы лиганды (доноры электронов).

Комплексообразователь вместе с лигандами образует *внутреннюю координационную сферу* соединения, ионы, не связанные с лигандом, составляют *внешнюю координационную сферу*. Число, показывающее сколько лигандов присоединяет атом комплексообразователя, называют *координационным числом*. Заряд комплексного иона (внутренней сферы) равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Например, для комплекса



$\text{Ag}^+$  – ион комплексообразователя,  $\text{CN}^-$  – лиганд, 2 – координационное число (число присоединенных лигандов), а заряд комплексного иона равен  $-1$ , т. е. образовался комплексный анион.

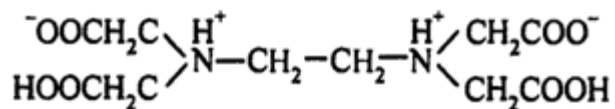
Типичными комплексообразователями являются металлы ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и др.) и неметаллы ( $\text{Si}^{4+}$ ). Любой лиганд должен содержать хотя бы один донорный атом. Поэтому лиганды представляют собой анионы или полярные молекулы. Важнейшими лигандами являются нейтральные молекулы ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ) или анионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и др.). Каждый лиганд характеризуется *дентатностью* – числом донорных атомов лиганда, образующих координационные связи с центральным атомом. Лиганды, образующие только *одну* координационную связь, называют *монодентатными*, *две* координационные связи – *бидентатными*, *три* и более – *полидентатными*.

К **монодентатным** лигандам относят анионы одноосновных кислот ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  и др.), ион  $\text{OH}^-$ , нейтральные молекулы, имеющие только один донорный

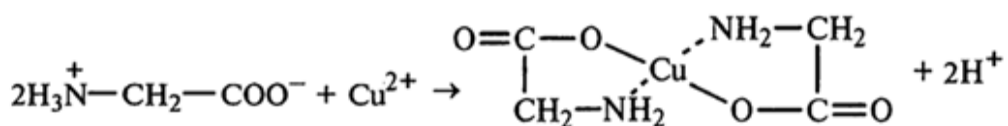
атом – аммиак  $NH_3$  и органические амины (алифатические –  $RNH_2$ ,  $R_2NH$ ,  $R_3N$ , гетероциклические – пиридин  $C_5H_5N$  и т.п.),  $H_2O$ ,  $H_2S$  и органические сульфиды,  $PH_3$ ,  $P(C_6H_5)_3$  и др. Эти лиганды образуют обычно только одну координационную связь (за исключением случаев образования мостиковых связей между двумя атомами металла).

**Бидентатные** лиганды имеют в своем составе два донорных атома, способных к образованию координационной связи. Примерами бидентатных лигандов являются этилендиамин (два донорных атома азота), аминокислота (один донорный атом азота аминогруппы и один донорный атом кислорода карбоксильной группы).

Среди множества полидентатных лигандов большое значение для аналитической химии имеет *гексадентатный* лиганд – этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ, EDTA), который способен координироваться через два атома азота и четыре атома кислорода каждой из карбоксильных групп [8]:



Органический реагент, имеющий две и более групп, способных к комплексообразованию с ионами металла, называется хелатообразующим реагентом (хелатообразующим лигандом), а образующийся комплекс – *хелатом* (от греч. слова *chela* – клешня). Хелатообразующие реагенты в буквальном смысле охватывают собой ион металла, как клешнями. Полидентатные лиганды с кислотными функциональными группами могут образовывать хелаты особого типа, называемыми *внутрикомплексными соединениями*. Внутрикомплексные соединения – это хелаты, в которых замыкание цикла сопровождается вытеснением из кислотных функциональных групп одного или нескольких протонов ионом металла. Примером такого хелата может быть комплекс ионов меди с аминокислотой [5]:



Хелатные соединения отличаются высокой прочностью, так как центральный атом в них как бы «блокирован» циклическим лигандом (рис. 22). Установлено, что внутрикомплексные соединения с пяти- и шестичленными циклами являются наиболее устойчивыми. Устойчивость комплекса зависит от природы комплексообразователя, лиганда, растворителя, температуры, ионной силы раствора.

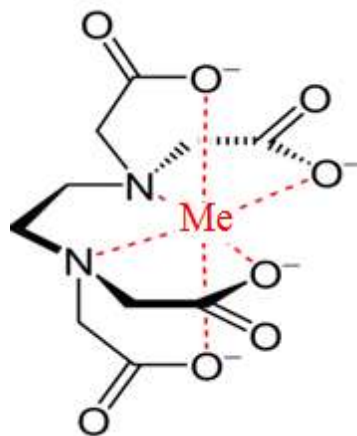


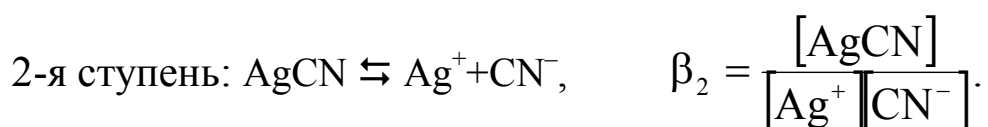
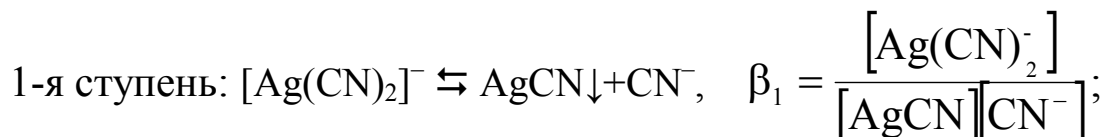
Рис.22. Пространственная конфигурация комплексов ЭДТА с ионами металлов [9]

Устойчивость комплексных соединений характеризуется *константой устойчивости* (или образования)  $\beta$  и *константой нестойкости* (или распада)  $1/\beta$ . Константы устойчивости комплексов часто имеют очень высокие числовые значения, поэтому обычно в справочниках приводят их десятичные логарифмы  $\lg\beta$ .

На внутреннюю и внешнюю сферу комплексное соединение диссоциирует как сильный электролит.



Комплексный ион диссоциирует ступенчато как слабый электролит, при этом для каждой ступени устанавливается химическое равновесие, которое характеризуется соответствующей константой устойчивости:



Объединенное уравнение диссоциации внутренней сферы и суммарную константу устойчивости для  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  можно записать:

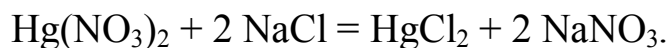


**Классификация методов комплексометрии.** Методы комплексометрии классифицируют в зависимости от *природы реагента* или образующихся *комплексов*:

1. **Цианометрия** – метод, основанный на использовании реакций образования растворимых, устойчивых, слабо-диссоциирующих цианидных комплексов металлов, содержащих  $\text{CN}^-$  группы в качестве лигандов. Например:  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $\lg\beta_{1,2,3} = 20,55$ ;  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $\lg\beta_{1,2,3,4} = 30,3$ ;  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $\lg\beta_{1,2,3,4} = 19,62$ .

2. **Фторометрия** – метод основан на реакциях образования фторидных соединений металлов. Например:  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ,  $\lg\beta_{1,2,3,4,5,6} = 20,67$ ;  $[\text{ZrF}_3]^+$ ,  $\lg\beta_{1,2,3} = 23,48$ .

3. **Меркуриметрия** – метод, основанный на реакции образования растворимых слабо диссоциирующих комплексов ртути (II). Меркуриметрию применяют для определения галогенид-, цианид- и роданид-ионов. Основная реакция:



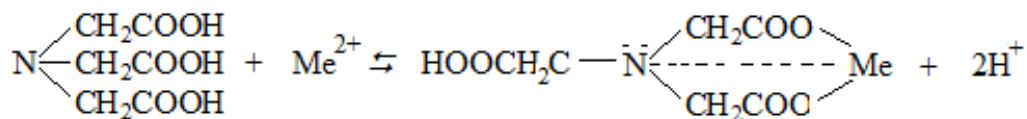
4. **Комплексонометрия**, или *комплексонометрическое титрование* – метод, основанный на использовании реакций образования комплексных соединений катионов металлов с *комплексонами*.

Наибольшее применение в аналитической практике нашла комплексонометрия.

**Комплексонометрия.** Основу метода анализа составляют реакции образования устойчивых внутрикомплексных солей при взаимодействии ионов металлов с комплексообразующими органическими соединениями.

**Рабочими веществами** в методе в основном являются аминополикарбоновые кислоты и их производные, названные *комплексонами*. Анионы комплексона обычно обозначают символом *Y* с соответствующим зарядом. В настоящее время известно более 200 комплексонов. Наиболее часто используемые комплексоны представлены в таблице 7.

Особенностью комплексонов является взаимодействие с ионами металлов в молярном соотношении 1:1 и способность образовывать связи как донорно-акцепторного характера за счет неподеленной электронной пары атома азота, так и ионные – за счет замещения ионов водорода карбоксильных групп. Например, взаимодействие комплексона I протекает по схеме:



Наибольшее применение в анализе нашел *комплексон III* (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), сокращенно ЭДТА. Обычно ЭДТА выступает как шестидентатный лиганд ( $\text{Fe}^{3+}$  и др. d-элементы, конфигурацию комплекса см. рис. 21). Однако известны комплексонаты, где он является

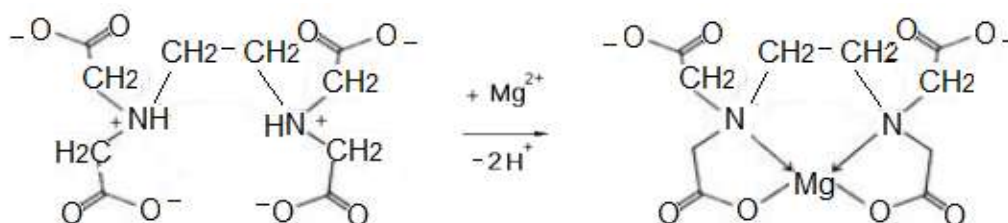
четырёхдентатным (с  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , щелочноземельными элементами), пятидентатным с  $\text{Ni}^{2+}$ .

Таблица 7

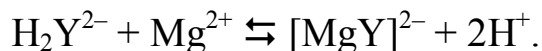
**Рабочие вещества, используемые в методе  
комплексометрии [1]**

Комплексон	Химическая формула	Условн. обознач.
Нитрилотриуксусная кислота (комплексон I, хелат-комплекс I)	$\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{cases}$	$\text{H}_3\text{Y}$
Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ, комплексон II, хелат-комплекс II)	$\begin{array}{ccc} \text{HO}_2\text{CCH}_2 & \text{H}^+ & \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N} & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ ^-\text{O}_2\text{CCH}_2 & & \text{CH}_2\text{CO}_2^- \end{array}$	$\text{H}_4\text{Y}$
Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, комплексон III, хелат-комплекс III, трилон Б, титриплекс)	$\begin{array}{ccc} ^-\text{O}_2\text{CCH}_2 & \text{H}^+ & \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na} \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N} & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ \text{NaO}_2\text{CCH}_2 & & \text{CH}_2\text{CO}_2^- \end{array}$	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$
Диаминциклогексантиетрауксусная кислота (комплексон IV)	$\begin{array}{ccc} \text{HOOCH}_2\text{C} & & \text{CH}_2\text{COOH} \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{C}_6\text{H}_{10} & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ \text{HOOCH}_2\text{C} & & \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	$\text{H}_4\text{Y}$

Схема реакции ЭДТА с образованием четырехдентатного комплекса с ионом металла, например иона  $\text{Mg}^{2+}$  [10]:

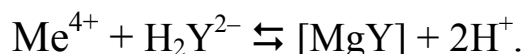
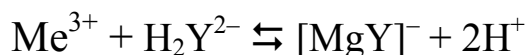


или в сокращенном виде:



Шестидентантный комплекс с двухвалентными металлами образуется за счет дополнительных донорно-акцепторных связей с атомами кислорода карбоксильных групп (рис. 22).

Если с комплексом III реагируют трех- или четырехзарядные ионы, то в молекуле комплексона замыкаются дополнительные кольца за счет ионной связи с карбоксильной группой, например:



При этом образуется еще более прочный комплекс.

Как видно из уравнений реакций, процесс комплексообразования сопровождается отщеплением двух протонов при взаимодействии с каждым ионом металла. Поэтому молярная масса эквивалента комплексона III рассчитываются следующим образом:

$$M(1/z^* \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}), \text{ г/моль} = M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})/2.$$

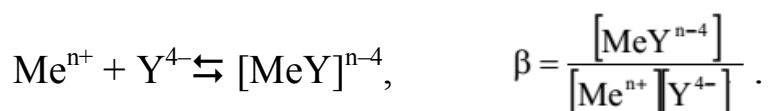
**Приготовление раствора ЭДТА.** Комплексон III представляет собой белый порошок, имеющий кристаллизационную воду ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), хорошо растворимый в воде. Его растворы готовят *из фиксана* и *по точной навеске*, если препарат после перекристаллизации. Если препарат хранился длительное время (при этом выветривается вода), растворы готовят по приблизительной навеске.

**Установочные вещества.** В методе комплексонометрии в качестве установочных веществ используют металлический цинк,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и др.

**Условия образования комплексонатов.** Реакции, используемые в данном методе, должны удовлетворять тем же требованиям, которые предъявляются к реакциям в титриметрическом анализе (см. раздел 2.1.2).

*Устойчивость* соединений металлов с комплексонами определяется *зарядом и электронной конфигурацией иона металла*. Наиболее устойчивые комплексы ЭДТА образует с многозарядными ионами p- и d-элементов ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и т.д.) и менее устойчивые – с ионами s-элементов ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и т. д.). Чем выше заряд иона металла, тем более устойчивый образуется комплекс, т. е. соли  $\text{Fe}^{3+}$  образуют более устойчивые комплексонаты, чем соли  $\text{Fe}^{2+}$ .

Большое влияние на устойчивость комплексов оказывает *pH раствора*. Это связано с тем, что комплексоны – это многоосновные кислоты, диссоциирующие по ступеням как электролиты разной силы. Константы разных ступеней диссоциации различаются на несколько порядков. Например, комплексон II (ЭДТУ) – четырехосновная кислота, которая ионизирует по первым двум ступеням в значительной степени ( $\text{pK}_1 = 2,07$ ;  $\text{pK}_2 = 2,75$ ), по третьей и четвертой – в меньшей степени ( $\text{pK}_3 = 6,24$ ;  $\text{pK}_4 = 10,34$ ). Поэтому в кислой среде (при  $\text{pH} = 4-5$ ) ЭДТУ частично протонируется и находится в виде  $[\text{H}_2\text{Y}]^{2-}$ , в слабощелочной среде ( $\text{pH} = 8-9$ ) под действием  $\text{OH}^-$ -ионов она частично депротонируется и переходит в  $[\text{HY}]^{3-}$ , а в сильнощелочной среде ( $\text{pH} > 12$ ) полностью ионизируется и находится в виде  $\text{Y}^{4-}$ . Реакция комплексообразования происходит между полностью ионизированной формой  $\text{Y}^{4-}$  и ионами металла и характеризуется общей константой образования или устойчивости:



Кроме того, каждый ион металла взаимодействует с органическим реагентом при тех значениях pH, при которых он

начинает образовывать гидроксокомплексы, т. е. ионы металлов с зарядом +4 и +3 будут образовывать гидроксокомплексы в более кислых средах, чем ионы металлов с зарядом +2. Расположив ионы металлов по шкале рН в зависимости от их способности гидролизироваться (рис. 23), можно говорить о способности образования ими комплексонов в зависимости от кислотности среды, т. е. о селективности титрования.

Легкогидролизуемые ионы металлов (Zr(IV), Hf(IV), Ti(IV), Bi(III) и др.) лишь при до рН 0,5–1,0 будут существовать в растворе в негидролизованном состоянии, т. е. именно там уже способны образовывать комплексы с органическим реагентом, в отличие от других, гидролизующихся и, значит, способных к комплексообразованию при более высоких значениях.

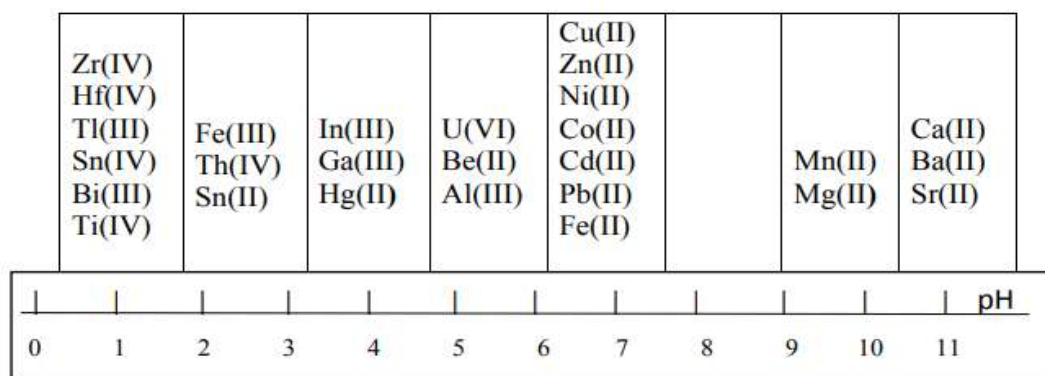


Рис.23. Зависимость способности ионов металлов к образованию гидроксокомплексов от рН среды [10]

Таким образом, катионы *s*-элементов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) образуют прочные комплексоны только в щелочной среде, тогда как многие катионы *p*- и *d*-элементов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  и др.) можно титровать и при  $\text{pH} < 7$ . При образовании комплекса определяемого катиона с комплексоном освобождаются ионы водорода, рН раствора понижается. Чтобы поддержать рН раствора на заданном уровне, необходимо проводить титрование в присутствии буферных растворов. Титрование большинства *s*-элементов обычно проводят в при-

сутствии аммиачного буферного раствора ( $pH = 8 - 10$ ), р- и d-элементов – в присутствии ацетатных ( $pH = 4$ ).

**Кривые титрования в комплексометрии.** Кривые титрования в комплексометрии показывают изменение концентрации ионов металла (точнее  $pMe$ ) в процессе титрования (рис. 24).

*Величина скачка на кривой титрования зависит от:*

- *концентрации* растворов веществ, участвующих в реакции: чем больше концентрация, тем больше скачок на кривой титрования (рис. 24 а);
- *pH раствора*: чем больше значение pH раствора, тем больше устойчивость комплекса, следовательно, больше и величина скачка на кривой титрования (рис. 24 б);
- *величины константы устойчивости комплекса*: чем больше величина константы, тем больше скачок титрования (рис. 25).

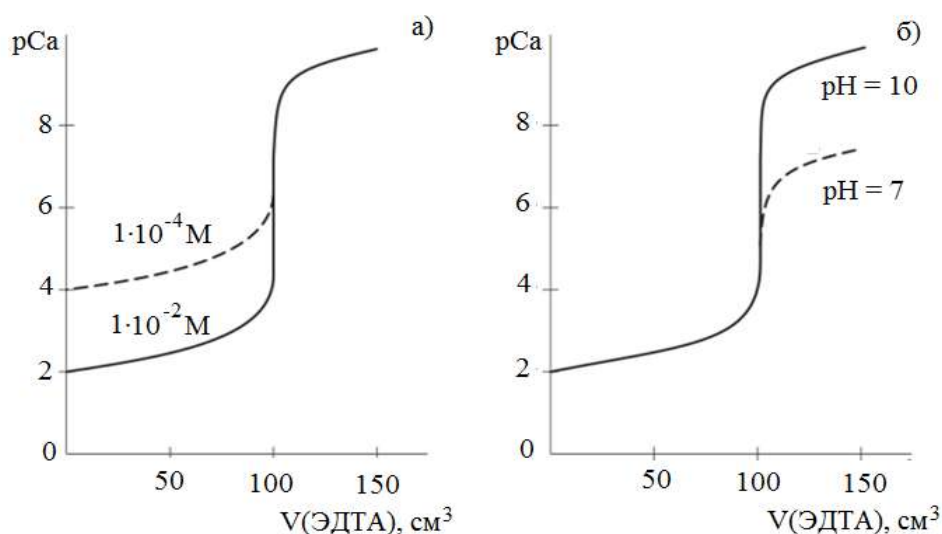


Рис. 24. Кривые комплексометрического титрования  $Ca^{2+}$ : а) при разной исходной концентрации; б) при разном значении pH [11]

Если титруется смесь ионов и их  $lg\beta$  отличаются не менее, чем на четыре порядка ( $\Delta lg\beta \geq 4$ ), то они титруются последовательно и на кривой титрования будет несколько скачков (рис. 26).

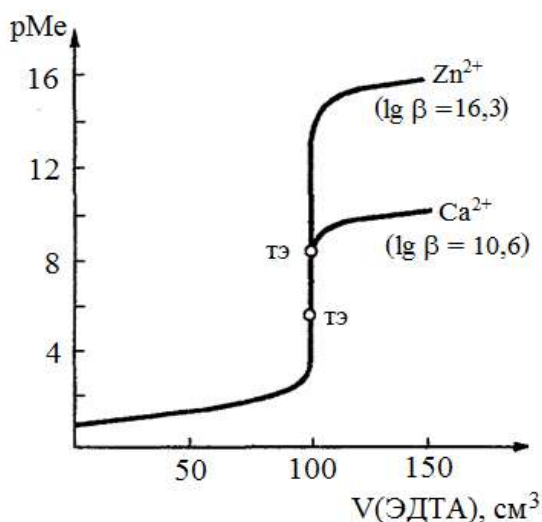


Рис. 25. Зависимость скачка на кривой комплексонометрического титрования от константы устойчивости комплекса [5]

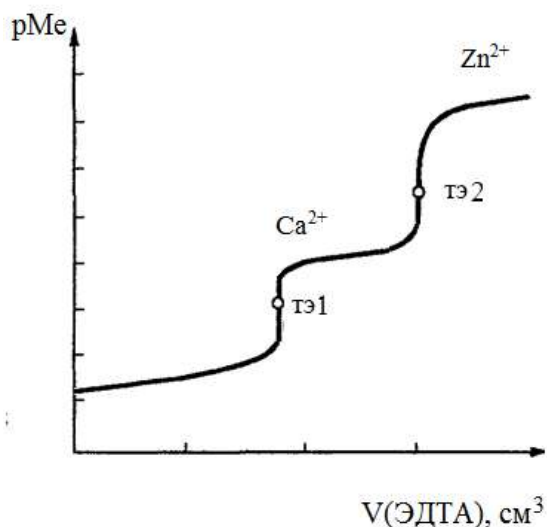


Рис. 26. Кривая комплексонометрического титрования смеси ионов с  $\Delta \lg \beta \geq 4$

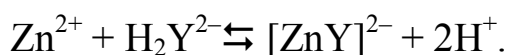
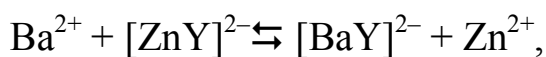
**Способы титрования.** Разработаны комплексонометрические методы определения почти всех металлов, а также многих анионов.

Метод *прямого титрования* с комплексоном III используют для определения более 30 катионов металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и др.). Прямым титрованием определяют также жесткость воды.

Способом *обратного титрования* определяют содержание катионов в нерастворимых в воде, но растворимых в ЭДТА осадках ( $\text{Ca}^{2+}$  в  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Mg}^{2+}$  в  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ;  $\text{Pb}^{2+}$  в  $\text{PbSO}_4$  и т.д.), а также при отсутствии подходящего индикатора (например  $\text{Al}^{3+}$ ). Для завершения реакции комплексообразования раствор нагревают, а затем охлаждают. Избыток комплекса оттитровывают раствором  $\text{MgSO}_4$  или  $\text{ZnSO}_4$ . При определении анионов их осаждают избытком стандартного раствора какого-либо иона металла, осадок отделяют и в фильтрате титруют избыток ионов металла раствором комплекса. Например, ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  осаждают раствором  $\text{Ba}^{2+}$  в

виде  $\text{BaSO}_4$ . Непрореагировавшие ионы  $\text{Ba}^{2+}$  оттитровывают раствором ЭДТА.

*Титрование заместителя* применяют для определения солей металлов, для которых трудно подобрать подходящий индикатор. К раствору соли металла добавляют избыток другого комплексоната с меньшей константой устойчивости (например, комплексы ЭДТА с магнием  $\text{MgY}^{2-}$  или цинком  $\text{ZnY}^{2-}$ ). Ионы определяемого металла, образуя более прочный комплекс с ЭДТА, освобождают эквивалентное количество ионов-заместителей, которые и титруют раствором ЭДТА. Например, определение ионов  $\text{Ba}^{2+}$  проводят путем вытеснения  $\text{Zn}^{2+}$  из комплексонатов в аммиачном буферном растворе при  $\text{pH} \geq 10$ :



**Фиксирование точки эквивалентности.** В методе комплексонометрического титрования вещества, участвующие в реакции и их продукты (соединения комплексонов с ионами металлов) являются бесцветными и в большинстве растворимыми в воде. Фиксирование эквивалентного объема осуществляется с помощью *индикаторов*, различных по своей природе и механизму действия.

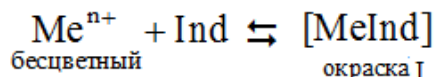
*Специфические индикаторы:* например,  $\text{Fe}^{3+}$  титруют комплексоном III при  $\text{pH} = 2$  в присутствии роданидов, салицилатов и других соединений, образующих с  $\text{Fe}^{3+}$  окрашенные продукты.

При взаимодействии определяемого компонента с комплексонами происходит выделение ионов  $\text{H}^+$  в количестве, эквивалентном содержанию катионов металла, поэтому возможно использование *кисотно-основных индикаторов*.

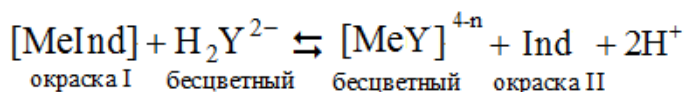
Если в растворе присутствует окислительно-восстановительная пара, используют *редокс-индикаторы*.

Наиболее часто используют *металлохромные индикаторы* – органические красители, как правило, многоосновные кислоты  $H_nInd$ , образующие с ионами металлов окрашенные комплексные соединения  $MeInd$  иного цвета, чем свободный индикатор (см. приложение). Эти комплексные соединения должны быть менее устойчивы, чем комплексы тех же катионов с комплексоном.

**Механизм действия металлохромных индикаторов** можно представить следующей схемой (без учета зарядов). До начала титрования образуется окрашенный комплекс  $MeInd$ :



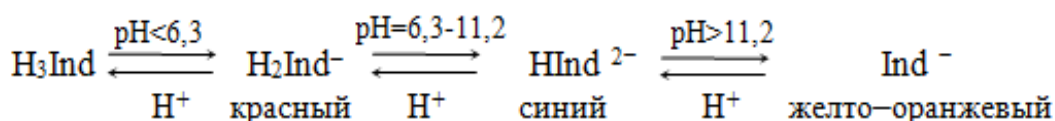
При титровании комплексом менее прочные комплексные соединения  $MeInd$  разрушаются и образуются более прочные комплексы катиона с комплексом  $Na_2MeY$ :



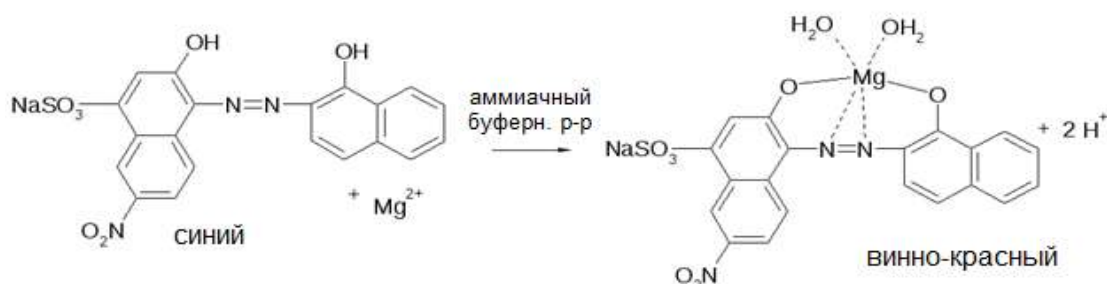
В точке эквивалентности первоначальный цвет комплексного соединения  $MeInd$  исчезает и появляется окраска, соответствующая свободному индикатору.

☑ Переход окраски вблизи момента эквивалентности должен произойти достаточно быстро, что возможно только при условии, если *константа устойчивости комплекса*  $[MeY^{2-}]$  будет в 10–100 раз больше константы устойчивости комплекса  $[MeInd]$ .

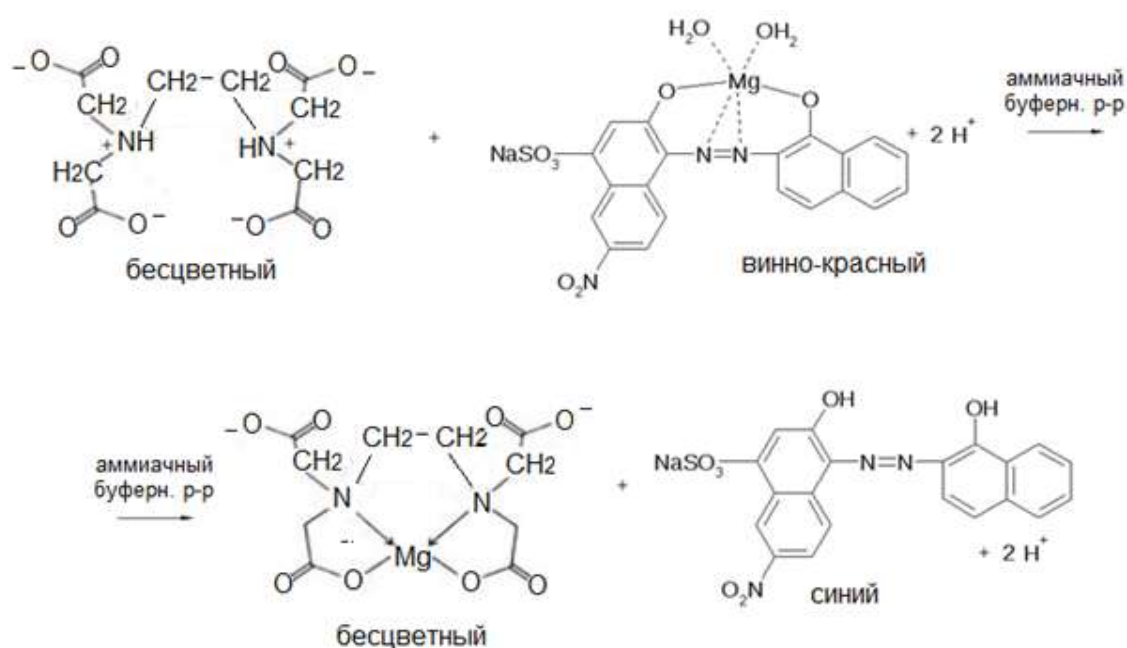
Например, *эриохром черный T* (хромоген черный специальный ET = 00) – азокраситель является слабой трехосновной кислотой, условное обозначение  $H_3Ind$ . При различных значениях pH он присутствует в водных растворах в разных формах [6]:



С ионами многих металлов (например  $Mg^{2+}$ ) он образует комплексное соединение винно-красного цвета,



которое разрушается при титровании комплексом III и при  $pH = 6,3-11,2$  выделяется свободный индикатор синего цвета:



Механизм действия металлохромных индикаторов связан с величиной константы устойчивости комплекса, образованного индикатором с ионом определяемого металла:

$$\beta = \frac{[MeInd]}{[Ind][Me]}$$

Металлохромные индикаторы характеризуются точкой перехода и интервалом перехода цвета индикатора. Эти величины связаны с концентрацией ионов металла в растворе.

*Точка перехода цвета индикатора* (точка конца титрования) характеризуется заметным изменением цвета раствора при переходе индикатора из комплекса в свободное состояние, что наблюдается при равенстве концентраций комплекса индикатора и свободного индикатора:

$$pMe = \lg \beta [MeInd].$$

*Интервал перехода цвета индикатора* (ИП) устанавливают для изменений соотношения  $[MeInd]/[Ind]$  от 1/10 до 10/1, т. е. в интервале:

$$pMe = \lg \beta [MeInd] \pm 1.$$

**Применение метода в пищевой промышленности.** Метод комплексонометрического титрования быстр и прост в исполнении, имеет достаточно высокую избирательность (селективность), что обеспечило его широкое применение в практике количественного химического анализа. Комплексонометрическое титрование используют для контроля показателей качества сырья, полуфабрикатов и готовой продукции. Этим методом определяют содержание кальция и магния в молоке и молочных продуктах, жирах, мясе, мясных продуктах.

В виноделии, при производстве пива и безалкогольных напитков важную роль играет качество используемой воды. Особенно важен такой ее показатель, как жёсткость ( $J_{H_2O}$ ).

*Жесткость воды* обусловлена наличием в ней растворимых солей кальция и магния. Различают временную жесткость (за счет присутствия бикарбонатов кальция и магния) и постоянную (за счет присутствия сульфатов и хлоридов). Временную жесткость можно удалить кипячением:



Согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 жесткость питьевой воды нормируется исходя из ее гигиенического значения на уровне 7 мг-экв/дм<sup>3</sup> (1 мг-экв/дм<sup>3</sup> соответствует концентрации щелочноземельного металла, численно равной  $\frac{1}{2}$  ммоль/дм<sup>3</sup>, то есть содержанию в литре воды 20,04 мг Ca<sup>2+</sup> или 12,16 мгMg<sup>2+</sup>). С 1 января 2014 года в России введен межгосударственный стандарт ГОСТ 31865-2012 «Вода. Единица жесткости», в соответствии с которым жесткость выражается в градусах жесткости (°Ж), 1 °Ж = 1 мг-экв/дм<sup>3</sup>.

В зависимости от величины жесткости различают следующие категории вода [1]:

очень мягкая	до 1,5 °Ж;
мягкая	1,5–3 °Ж;
средней жесткости	3–6 °Ж;
жесткая	6–9 °Ж;
очень жесткая	более 9 °Ж.

Общую жесткость воды (*суммарное содержание Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>*) определяют прямым титрованием в среде аммиачно-аммонийного буфера (pH=9) в присутствии металлохромного индикатора эриохрома черного Т. Переход окраски в конечной точке титрования из винно-красной в синюю. *Жесткость по кальцию Ж(Ca<sup>2+</sup>)* определяют в присутствии мурексида в сильнощелочной среде (pH≈12). В этих условиях ионы магния выпадают в осадок в виде Mg(OH)<sub>2</sub> и не мешают анализу. Переход окраски мурексида из ярко-розовой в лиловую. *Жесткость по магнию Ж(Mg<sup>2+</sup>)* рассчитывают по формуле:

$$Ж(Mg^{2+}) = Ж(H_2O) - Ж(Ca^{2+}), \text{ ммоль/дм}^3.$$

### ***Контрольные вопросы***

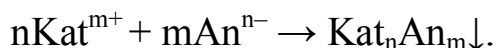
1. Почему полидентатные лиганды образуют более прочные комплексы, чем монодентатные?
2. Какие реакции используют в комплексометрии?
3. Что такое комплексоны?

4. Какие рабочие и установочные вещества используют в комплексонометрии?
5. Почему в комплексонометрии имеет большое значение рН раствора?
6. Зачем используют в комплексонометрии буферные растворы?
7. Какие вещества называют металлохромными индикаторами? В чем заключается механизм их действия?
8. От каких факторов и как зависит величина скачка на кривой титрования?
9. Для анализа каких веществ используют комплексонометрию?
10. Как определяют жесткость воды с помощью комплексонометрического титрования?

## 2.5. МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ (СЕДИМЕТРИЯ)

**Из истории методов.** Метод осадительного титрования предложен К. Бартольди в 1792 г. для определения содержания сульфатов в пигментных красителях. Большой вклад в развитие методов осаждения внес французский физик и химик Ж. Гей-Люссак. В частности, в 1832 г. им был предложен знаменитый метод определения с помощью осадительного титрования ионов  $\text{Ag}^+$ , носящий ныне имя этого ученого.

**Теоретические основы метода.** Метод основан на применении рабочих растворов веществ, образующих осадки с определяемыми веществами:



Устойчивость осадка  $\text{Kat}_n\text{An}_m$  описывается константой равновесия – *произведением растворимости*  $K_S$  (устаревшее обозначение – *ПП*):

$$K_S = [\text{Kat}^{m+}]^n [\text{An}^{n-}]^m = n^n \cdot m^m \cdot S^{n+m}, \quad (47)$$

где  $S$  – растворимость осадка, в моль/дм<sup>3</sup>.

Величину растворимости рассчитывают по формуле (48):

$$S = \sqrt[n+m]{\frac{K_S}{n^n \cdot m^m}} \quad (48)$$

Малорастворимое соединение начинает выделяться в виде твердой фазы, когда произведение концентраций ионов данного электролита (ионное произведение) достигает величины произведения растворимости ( $K_S$ ). Если ионное произведение (ИП) меньше величины произведения растворимости, то осадок не образуется.

**Влияние различных факторов на растворимость осадков.** Растворимость осадков *понижает*:

- присутствие одноимённого иона в растворе;

- присутствие органических растворителей (для осадков с неорганическим анионом).

Растворимость осадков *повышает*:

- присутствие сильных электролитов (солевой эффект);
- протекание конкурирующих реакций;
- повышение температуры.

**Условия проведения титрования по методу осаждения.** Кроме общих требований к реакциям в методах титриметрии, при осадительном титровании необходимо дополнительно соблюдать следующие требования:

- осадок должен быть *практически нерастворимым*, т. е. растворимость осадка не должна превышать  $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>;
- осаждение не должно сопровождаться побочными процессами: адсорбцией, образованием растворимых комплексных соединений, пептизацией осадка
- образующийся осадок не должен мешать фиксации точки эквивалентности.

**Кривые титрования в методе осаждения.** Кривые титрования в методе осаждения показывают зависимость концентрации ионов осадка от объема раствора реагента (рис. 27). Для удобства расчетов берут отрицательный десятичный логарифм концентрации (рХ). Величина скачка на кривой титрования зависит от различных факторов.

Влияние *концентрации определяемого иона и титранта*: чем меньше концентрация, тем меньше величина скачка. Установлено, что при уменьшении концентрации ионов  $\text{Cl}^-$  и других определяемых в осадительном титровании галогенид-ионов до  $10^{-3}$  (0,001 моль/дм<sup>3</sup>) скачок на кривой титрования практически исчезает. Титрование становится нецелесообразным, поскольку практически невозможно подобрать соответствующий индикатор и зафиксировать окончание титрования.

Влияние *растворимости осадка*: чем меньше растворимо осаждаемое вещество (чем меньше  $K_s$  осадка), тем больше

скачок на кривой титрования. Например, на рисунке 27 приведена кривая титрования растворов хлорид-, бромид- и иодид-ионов раствором нитрата серебра. Среди этих галогенидов серебра наименьшей растворимостью характеризуется AgI ( $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_s(\text{AgBr}) = 5,2 \cdot 10^{-13}$  и  $K_s(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$ ), поэтому за точкой эквивалентности значения  $[\text{I}^-]$  меньше по сравнению с концентрациями других галогенид-ионов, а  $\text{pI}$  лежит выше других  $\text{pX}$ .

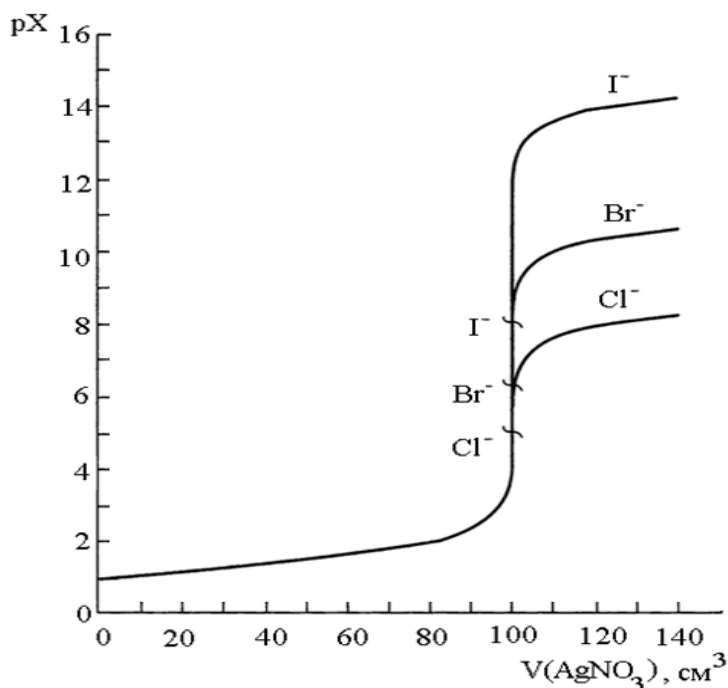


Рис. 27. Зависимость величины скачка на кривой осадительного титрования от галогенидов серебра [8]

*Температура* оказывает влияние на скачок осадительного титрования тогда, когда при варьировании температуры заметно изменяется растворимость осадка. В большинстве случаев растворимость осадка возрастает с увеличением температуры, поэтому осадительное титрование обычно проводят при температуре, не превышающей комнатную.

Изменение *ионной силы* раствора сравнительно мало сказывается на скачке титрования, поскольку влияние изменения ионной силы раствора на растворимость осадков отно-

сительно невелико по сравнению с действием других факторов [5].

В методах осадительного титрования можно анализировать *смесь ионов*. Необходимым условием отдельного титрования является значительное различие произведений растворимости образующихся осадков (в 1000–10000 раз и более). Например, кривая титрования раствором нитрата серебра смеси галогенид-ионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) в равных концентрациях имеет три скачка (рис. 28). В начале титруются иодид-ионы, так как в первую очередь образуется наименее растворимый иодид серебра, затем – бромид-ионы и, наконец, хлорид-ионы.

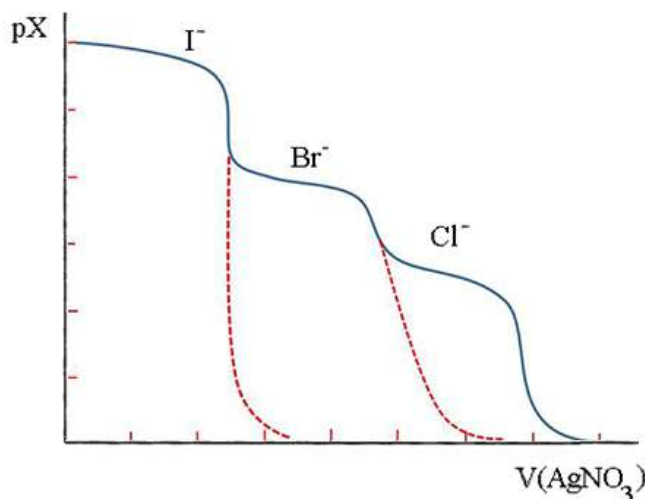


Рис. 28. Кривая титрования смеси галогенид-ионов раствором нитрата серебра [12]

**Способы фиксации точки эквивалентности в методах осаждения.** В методах осаждения возможно как безиндикаторное титрование, так и применение индикаторов.

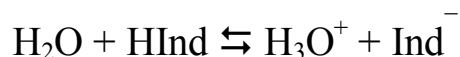
*Безиндикаторный метод* фиксации точки эквивалентности – *метод Гей-Люссака* (метод *равного помутнения*). Окончание титрования фиксируют визуально по прекращению образования осадка соли серебра и просветлению раствора. Требуем известного навыка, сравнительно продолжителен. В настоящее время не используется.

Титрование с *осадительными индикаторами*. Известно небольшое число осадительных индикаторов. Примером может служить хромат калия, предложенный Мором для аргентометрического титрования.

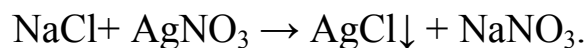
*Металлохромные* индикаторы в осадительном титровании вблизи точки эквивалентности образуют с определяемым веществом или титрантом цветной комплекс. Для применения такого индикатора устойчивость комплекса должна быть меньше, чем устойчивость осадка. Один из наиболее известных металлохромных индикаторов осадительного титрования – соль железа (III) – был предложен Фольгардом для тиоцианатометрического определения катионов серебра. Эти индикаторы также используются при определении катионов в методах сульфатометрии и гексацианоферратометрии.

Если в растворе присутствует окислительно-восстановительная пара, возможно использование *редокс-индикаторов*.

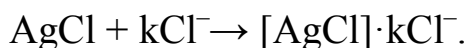
*Адсорбционные индикаторы* – органические вещества, которые адсорбируются осадком в точке эквивалентности и окрашивают его, а до точки эквивалентности – не адсорбируются. Это красители, проявляющие свойства слабых органических кислот. В водных растворах они диссоциируют:



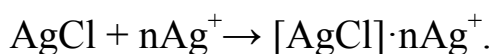
***Механизм действия адсорбционных индикаторов.*** Установлено, что в первую очередь на осадке адсорбируются ионы, одноименные с осадком. Например, при титровании хлорида нитратом серебра на осадке AgCl до точки эквивалентности будут адсорбироваться преимущественно хлорид-ионы и для нейтрализации отрицательного заряда к частицам осадка будут притягиваться положительно заряженные ионы из раствора:



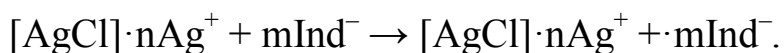
Осадок до точки эквивалентности заряжен отрицательно, вследствие адсорбции одноименных ионов  $\text{Cl}^-$ , находящихся в избытке:



После точки эквивалентности осадок приобретает положительный заряд, так как адсорбирует уже ионы  $\text{Ag}^+$ , находящиеся в избытке:



Для нейтрализации уже положительного заряда осадка из раствора будут притягиваться отрицательно заряженные ионы, в том числе анионы индикатора (рис. 29) [13]. Присутствующие в растворе анионы индикатора-красителя адсорбируются на поверхности такого осадка, меняя его цвет:



Предполагается, что изменение окраски аниона индикатора при его адсорбции на поверхности осадка хлорида серебра обусловлено деформацией электронной структуры индикатора вследствие сильного поляризующего действия катионов серебра при образовании адсорбционного комплекса с индикатором.

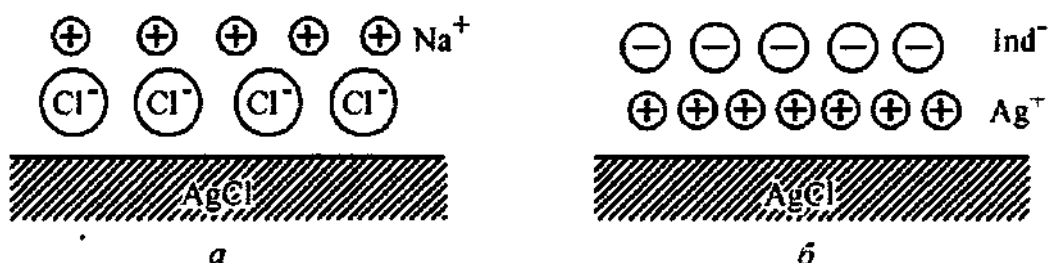


Рис. 29. Схематическое изображение структуры поверхности осадка хлорида серебра: а) до точки эквивалентности; б) после точки эквивалентности [5]

Изменение цвета индикатора при его адсорбции на поверхности осадка после точки эквивалентности заметно тем отчетливее, чем больше поверхность осадка. Следует исключать условия, благоприятствующие коагуляции осадков, сокращению их поверхности. В связи с этим необходимо избегать титрования при больших концентрациях реагентов и при повышенной ионной силе раствора, способствующих укрупнению частиц осадка. Адсорбция индикатора – обратимый процесс, протекает во времени. Поэтому титрование вблизи точки эквивалентности следует проводить медленно.

При титровании с адсорбционными индикаторами существенное значение имеет рН среды, поскольку должна доминировать ионная форма индикатора. Поэтому при титровании в более кислой среде следует использовать краситель с более сильными кислотными свойствами.

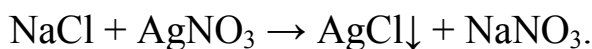
Адсорбционные индикаторы должны удовлетворять *определенным требованиям*: они должны служить *противоионом* для осадка, но не вытеснять первично адсорбированный ион осадка. На практике все же наблюдается частичная адсорбция ионов индикатора до точки эквивалентности. Поэтому сначала проводят ориентировочное титрование, добавляя к анализируемому раствору индикатор, как обычно, в начале титрования. Затем повторяют титрование, добавляя индикатор вблизи точки эквивалентности (за 1–2 см<sup>3</sup> до конца титрования). В этом случае переход окраски очень четкий и наблюдается хорошая сходимость результатов титрования. Типичные адсорбционные индикаторы – *флуоресцеин*, *эозин*, *ализариновый красный* и некоторые другие (см. приложение).

**Классификация методов осадительного титрования.** Методы осаждения классифицируют в зависимости от *природы реагента*. Наиболее распространенными методами являются следующие:

<i>Название метода:</i>	<i>Рабочее вещество:</i>
Аргентометрия	$\text{AgNO}_3$
Меркурометрия	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

Меркуриметрия	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$
Тиоцианатометрия (роданометрия)	$\text{NH}_4\text{SCN}$ или $\text{KSCN}$
Сульфатометрия	$\text{H}_2\text{SO}_4$
Бариметрия	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{BaCl}_2$
Гексацианоферратометрия	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

**Аргентометрия.** Из всех методов осадительного титрования аргентометрия – наиболее распространенный в аналитической практике метод. Основная реакция:



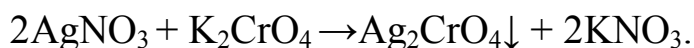
**Раствор  $\text{AgNO}_3$  готовят** по приблизительной навеске, для свежеперекристаллизованного реактива можно использовать точную навеску.

**Установочные вещества:**  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ .

В зависимости от индикаторного способа фиксации точки эквивалентности выделяют метод Мора и метод Фаянса.

**Метод Мора.** При титровании хлорид- или бромид-ионов по методу Мора индикатором служит  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , который образует с титрантом  $\text{AgNO}_3$  кирпично-красный осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

В процессе титрования вначале образуется белый осадок хлорида серебра. Хлорид серебра менее растворим, чем хромат серебра, поэтому осадок хромата серебра не образуется до тех пор, пока в растворе имеются хлорид-ионы. В точке эквивалентности все хлорид-ионы теоретически оттитрованы, поэтому прибавление первой же избыточной порции титранта приводит к возникновению красного осадка хромата серебра:



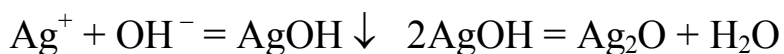
Очень важно правильно выбрать концентрацию индикатора. При слишком большой концентрации  $\text{CrO}_4^{2-}$  образова-

ние  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  начнется раньше точки эквивалентности. При малой концентрации  $\text{CrO}_4^{2-}$  потребуется слишком большой избыток рабочего вещества для образования визуально заметного осадка, т. е. анализируемый раствор будет перетитрован. На практике создают концентрацию  $\text{CrO}_4^{2-}$ , равную 0,01–0,005 моль/дм<sup>3</sup>.

Метод Мора применяют только в нейтральной или слабощелочной средах ( $\text{pH} = 7\text{--}10$ ), так как в кислой среде хромат-ион переходит в дихромат-ион, не обладающий индикаторными свойствами вследствие высокой растворимости  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :



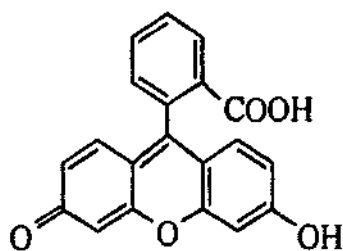
В сильнощелочной среде возможны реакции:



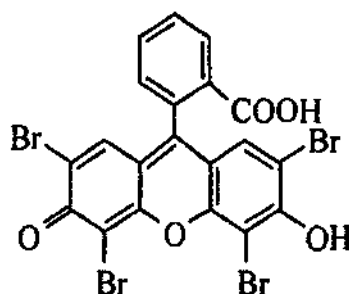
Требуемая величина кислотности раствора поддерживается введением гидрокарбоната натрия.

Определению галогенидов мешает также присутствие катионов, осаждаемых хромат-ионами ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и др.), а также  $\text{NH}_3$ , образующий комплексное соединение с солями серебра. Нельзя определять методом Мора также иодид- и тиоцианат-ионы, так как осадки  $\text{AgI}$  и  $\text{AgSCN}$  способны адсорбировать индикатор  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  на своей поверхности, вследствие чего окраска наблюдается нечетко и до точки эквивалентности. Метод Мора не применяют и в присутствии анионов, которые образуют с ионами серебра малорастворимые осадки, например ионы  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ .

*Метод Фаянса.* Метод используют для определения галогенидов, цианидов и тиоцианатов. При титровании по методу Фаянса используют адсорбционные индикаторы флуоресцеин и эозин [1].



флуоресцеин



эозин

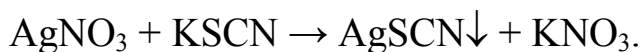
*Флуоресцеин* (флюоресцеин) – желтовато-красный порошок, растворяющийся в водно-щелочном растворе и органических растворителях. В растворе флюоресцеин зеленовато-желтого цвета, а в адсорбированном состоянии – розово-красного. Он может быть применен в качестве индикатора только при  $\text{pH} > 7$ .

*Эозин* (тетрабромфлуоресцеин) применяют в виде эозината натрия – мелкокристаллического вещества красного цвета, растворяющегося в воде. Анионы эозина придают титруемому раствору розовую окраску. В точке эквивалентности поверхность осадка окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Эозин проявляет индикаторные свойства при  $\text{pH} > 2$ .

Титрование в присутствии адсорбционных индикаторов ведут в рассеянном свете, поскольку при большой поверхности осадка и наличии светочувствительных катионов серебра и анионов индикатора ускоряется фотохимическое разложение соединений серебра.

Введение электроотрицательных заместителей в молекулу индикатора увеличивает его силу как кислоты и может существенно снизить границу  $\text{pH}$ , при которой еще возможно титрование. Так, дихлорфлуоресцеин можно использовать при  $\text{pH} \geq 4$ , а тетрабромфлуоресцеин – при  $\text{pH} = 2$ .

**Тиоцианатометрия (роданометрия).** Другое название данного метода – *метод Фольгарда*. Основная реакция идет с образованием осадка белого цвета:

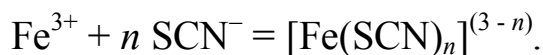


**Раствор  $NH_4SCN$  или  $KSCN$  готовят** по приближительной навеске (вещества гигроскопичны).

**Установочные вещества:** титрованные растворы  $AgNO_3$ ,  $Hg_2(NO_3)_2$ .

**Определяемые вещества.** Прямое титрование используют для определения ионов  $Ag^+$  и  $Hg_2^{2+}$ . Для определения анионов, дающих осадок с ионами серебра ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ), используют *обратное титрование*. К раствору анализируемого аниона добавляют в избытке точно измеренный объем раствора  $AgNO_3$  и не вступивший в реакцию остаток титруют раствором  $KSCN$  в присутствии железоаммонийных квасцов

**Индикатором** в методе Фольгарда является растворимая соль  $Fe^{3+}$ . Наиболее часто это насыщенный раствор железоаммонийных квасцов  $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Применение соли  $Fe^{3+}$  в качестве индикатора основано на его способности образовывать с анионами  $SCN^-$  растворимые в воде комплексные ионы, окрашенные в *интенсивно-красный цвет*:

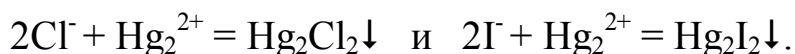


При образовании осадков, менее растворимых, чем  $AgSCN$  ( $K_s = 1,1 \cdot 10^{-12}$ ), возможно непосредственное титрование избытка  $Ag^+$  над осадком, но при определении  $Cl^-$  более растворимый  $AgCl$  ( $K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$ ) может частично перейти в тиоцианат серебра, поэтому необходимо отделить его от раствора фильтрованием. Иногда добавляют тяжелый органический растворитель, который покрывает слоем осадок и предохраняет его от контакта с раствором.

В отличие от метода Мора метод Фольгарда может быть применен как в нейтральной, так и в кислой среде. Титрование можно проводить в присутствии таких катионов, как  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  и др., не образующих осадки с тиоцианат-ионами в кислой среде. Нельзя титровать лишь в присутствии окислителей и солей меди и ртути, так как окислители разрушают тиоцианат-ион, а ионы ртути (I) и меди (I) образуют

с ним труднорастворимые соединения  $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$  и  $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$ . При определении иодидов индикатор добавляют после практически полного связывания иодид-ионов в осадок. В противном случае может идти реакция окисления  $\text{I}^-$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{I}_2$ , что повлияет на точность результатов анализа. Щелочной исследуемый раствор нейтрализуют азотной кислотой, чтобы ионы  $\text{Fe}^{3+}$  индикатора не давали осадка гидроксида  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [14].

**Меркурометрия.** В основе метода лежат реакции образования крайне малорастворимых осадков хлорида и иодида ртути (I):

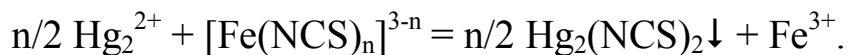


*Раствор  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  готовят по приблизительной навеске.*

*Установочные вещества:*  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ .

В этом методе в качестве индикаторов в основном применяют растворы тиоцианата железа (III) и дифенилкарбазона.

*Тиоцианат железа (III)* относится к металлохромным индикаторам. Его раствор имеет интенсивную красную окраску. При титровании с таким индикатором красная окраска раствора наблюдается до точки эквивалентности. После достижения точки эквивалентности первая же порция избытка прибавляемого титранта приводит к разрушению тиоцианатных комплексов железа (III) по схеме:



Образуется малорастворимый тиоцианат ртути (I). Красный цвет раствора исчезает. Для учета количества титранта, израсходованного на реакцию с индикатором, параллельно проводят холостой опыт.

*Дифенилкарбазон* относят к адсорбционным индикаторам. Механизм его действия, однако, точно не установлен. Считают, что при появлении небольшого избытка титранта

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  вблизи точки эквивалентности происходит окисление  $\text{Hg}_2^{2+}$  до  $\text{Hg}^{2+}$  с одновременным восстановлением дифенилкарбазона. На поверхности осадка образуется дифенилкарбазид ртути (II) сине-фиолетового цвета. В этот момент титрование прекращают. Появление синего осадка может произойти и до точки эквивалентности, если индикатор добавлен преждевременно. Обычно это делают перед окончанием титрования.

К преимуществам титрования с индикатором дифенилкарбазоном следует отнести возможность обратного титрования, а также титрование в окрашенных и мутных растворах, так как окраска осадка в конечной точке титрования достаточно яркая. Титрование возможно также в присутствии пептизирующих веществ. Определению не мешает присутствие перекиси водорода даже при концентрации ее 5 моль/дм<sup>3</sup>. Последнее обстоятельство позволяет вести определение хлоридов в присутствии ряда восстановителей и некоторых окислителей (например, сульфита, сульфида, нитрата, перманганата, хромата), которые предварительно разрушают действием избытка  $\text{H}_2\text{O}_2$  в кислой среде [12].

Меркурометрический метод по сравнению с аргентометрическим имеет некоторые *преимущества*:

- хлорид и иодид ртути (I) менее растворимы в воде по сравнению с хлоридом и иодидом серебра (I), поэтому на кривых меркурометрического титрования наблюдается более протяженный скачок по сравнению со скачком на кривых аргентометрического титрования;
- метод меркурометрии позволяет проводить титрование сильно кислых растворов;
- возможно титрование более разбавленных растворов;
- соединения ртути являются менее дорогими, чем соли серебра и легко регенерируемы.

Однако соединения ртути высокотоксичны, что ограничивает возможности использования меркурометрии.

**Сульфатометрия.** Из методов осаждения сульфатометрическое титрование считают очень перспективным. Оно

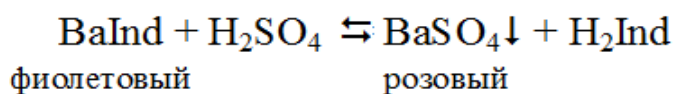
позволяет заменить длительное и трудоемкое определение сульфатов и солей бария методом гравиметрии на простой и быстро выполнимый анализ титриметрическим методом. При этом ошибки титриметрического метода определения бария (сульфата) превышают ошибки гравиметрического метода за счет соосаждения ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  и, особенно,  $\text{K}^+$ , а также анионов (особенно  $\text{NO}_3^-$ ). Мешающие ионы можно предварительно отделить с помощью ионообменных смол [12].

**Способ приготовления раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :** разбавлением концентрированного раствора или из фиксаля.

**Установочные вещества:**  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Возможен и обратный вариант метода – определение сульфатов титрованием раствором соли бария (бариметрическое титрование). В этом случае рабочим раствором является раствор  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{BaCl}_2$ , концентрацию которого устанавливают по раствору серной кислоты с точно известным титром.

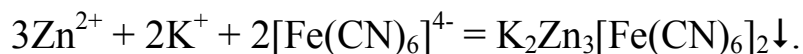
**Для фиксирования точки эквивалентности** в сульфатометрии применяют *металлохромные индикаторы* нитромазо и ортаниловый А. При титровании растворов сульфатов раствором соли бария в присутствии этих индикаторов окраска раствора в точке эквивалентности изменяется из розовой в фиолетовую, при определении ионов  $\text{Ba}^{2+}$  – из фиолетовой в розовую:



Титрование ведут в кислой среде, при pH 4-5.

**Гексацианоферратометрия.** Метод основан на использовании реакции образования малорастворимых ферроцианидов металлов.

Например, катионы  $\text{Zn}^{2+}$  в солях цинка определяют путем титрования раствором ферроцианида калия в кислой среде:



**Способ приготовления раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$**  – по приблизительной навеске.

**Установочные вещества:**  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , титрованный раствор  $\text{KMnO}_4$ .

**Фиксирование точки эквивалентности.** Титрование проводят в присутствии индикаторов.

При добавлении в исходный анализируемый раствор  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  используют *окислительно-восстановительный индикатор* дифениламин. Железо (III) окисляет дифениламин, переводя его в окрашенную сине-фиолетовую форму. После достижения точки эквивалентности первая избыточная порция титранта увеличивает концентрацию восстановленной формы редокс-пары  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , понижая реальный окислительно-восстановительный потенциал этой редокс-пары, соответствующий потенциалу раствора, до значения, при котором окрашенная форма индикатора переходит в бесцветную. Титруемый раствор принимает окраску соединений железа. Визуально это фиксируется как переход цвета титруемого раствора из сине-фиолетового в салатовый [5].

Также можно использовать *металлохромные индикаторы*, образующие окрашенные комплексы с определяемым веществом (например ксиленоловый оранжевый).

Гексацианоферратометрия позволяет проводить определение многих катионов:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и др.

**Применение осадительного титрования в пищевой промышленности.** В пищевой промышленности аргентометрии и меркурометрии применяют при определении массовой доли поваренной соли в самых различных продуктах: маргарине, рыбе, колбасных изделиях икре, и др.

### ***Контрольные вопросы***

1. По какому принципу классифицируют методы осаждения?
2. Какие требования предъявляются к реакциям в методах осаждения?
3. Какие вещества можно определять в методах осаждения?
4. Какие способы фиксирования точки эквивалентности применяются при аргентометрическом определении галогенидов?
5. Каков механизм действия адсорбционных индикаторов?
6. В чем сущность метода Мора?
7. На чем основано применение индикаторов в методе Фольгарда?
8. В каких координатах строят кривые титрования в методе осаждения? От каких факторов и как зависит величина скачка на кривых титрования?
9. В каких условиях можно определять смесь анионов?
10. Применение осадительного титрования в пищевой промышленности.

### **3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ГРАВИМЕТРИЯ**

#### **3.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ГРАВИМЕТРИИ**

Как уже упоминалось выше, гравиметрия (от лат. *gravitas* – вес) или весовой метод анализа – количественное определение вещества, основанное на точном измерении массы компонента пробы, выделенного либо в элементарном виде, либо в виде соединения определенного и постоянного состава.

Основоположником гравиметрического анализа является шведский ученый У. Т. Бергман. В 1780 г. он опубликовал четыре книги, в которых были впервые систематизированы основы качественного и количественного анализа и заложены основы гравиметрического анализа в растворах. В истории химии гравиметрический анализ сыграл выдающуюся роль. С его помощью были установлены все основные химические законы и состав химических соединений.

В основе гравиметрического метода анализа лежат законы сохранения массы и постоянства состава вещества. Метод отличается высокой точностью (до 0,1 %) и надежностью, что позволяют использовать его также и в качестве арбитражного метода для подтверждения результатов, полученных другими методами анализа, особенно при определении состава.

Недостатком гравиметрических методов является длительность определения, особенно при серийных анализах большого числа проб, а также неселективность – реагенты-осадители редко бывают специфичными. Поэтому часто необходимо предварительное разделение компонентов.

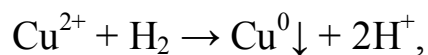
### 3.1.1. Классификация методов гравиметрического анализа

Разновидностями гравиметрического анализа являются:

- химический гравиметрический анализ, где используют химические реакции определяемого вещества;
- электрогравиметрия, в которой определяемые элементы выделяют из раствора путем электролиза и взвешивают;
- термогравиметрия, где учитывается специфическое изменение массы веществ, при повышении температуры.

Методы проведения гравиметрического анализа являются одним из основных признаков классификации. Различают три группы методов проведения гравиметрического анализа – методы выделения, отгонки и методы осаждения.

**Методы выделения.** Эти методы основаны на выделении определяемого вещества в твердую фазу в элементарном виде. Например, при определении сульфата меди в образце, содержащем индифферентные примеси, навеску образца растворяют и осаждают образовавшиеся ионы меди в виде металла:



который отфильтровывают, промывают, высушивают и взвешивают на аналитических весах. Измерив массу выделенной меди, рассчитывают массу сульфата меди и его массовую долю в образце.

**Методы отгонки.** Эти методы основаны на измерении точной массы выделившихся в процессе анализа газообразных продуктов. *Методы отгонки применяются в нескольких вариантах.*

- Определяемое вещество отгоняют из точной навески исследуемого образца и по уменьшению ее массы судят о содержании летучего компонента. Например, таким способом определяют количество гигроскопической влаги в веществе и кристаллизационной воды в солях, высушивая навеску образца при определенной температуре до постоянной массы.

- Определяемое вещество переводят химическим путем в летучее состояние и отгоняют. Например, при анализе силикатов, содержащийся в них диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ) действием плавиковой кислоты ( $\text{HF}$ ) переводят в летучий продукт – тетрафторид кремния ( $\text{SiF}_4$ ), который отгоняют из образца и по убыли массы навески рассчитывают содержание кремния.

- Определяемое вещество переводят в летучее состояние, отгоняют и поглощают каким-либо поглотителем, по увеличению массы которого рассчитывают содержание компонента. Например, при определении карбоната кальция в известняке выделяют  $\text{CO}_2$  (действием на  $\text{CaCO}_3$  кислоты или прокаливанием), пропускают его через газопоглотительную трубку с натронной известью или аскаритом, по увеличению массы трубки определяют массу поглощенного углекислого газа и рассчитывают массу и массовую долю карбоната кальция в анализируемом образце.

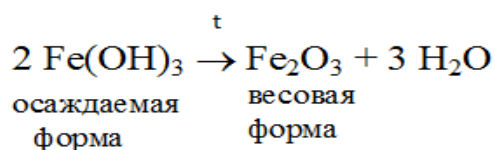
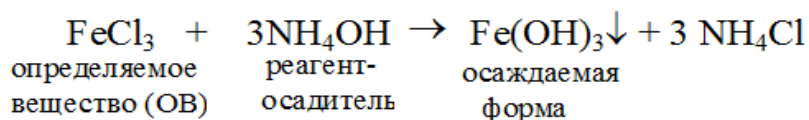
Методы отгонки применяются только в тех случаях, если исследуемое вещество содержит летучий компонент или может быть переведено в летучий компонент.

В пищевой промышленности таким образом определяют массовую долю влаги и летучих веществ в различных видах сырья и готовых изделиях. Например, в хлебопекарной промышленности анализируют на этот показатель муку, практически все дополнительное сырье (сухое коровье молоко, сгущенное молоко с сахаром, сливочное масло, маргарин, яичный порошок и т. д.), а также готовые хлебобулочные изделия.

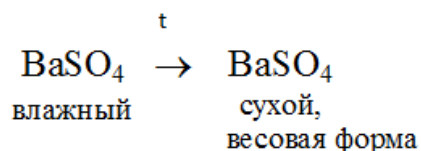
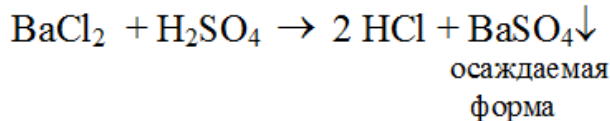
**Методы осаждения.** Эти методы основаны на довольно простой общей схеме определения, когда навеску анализируемого образца ( $m_{\text{нав}}$ ), содержащего определяемое вещество ( $B$ ), переводят в раствор и добавляют избыток реагента-осадителя ( $A$ ). Образовавшийся осадок ( $BbAa$ ), растворимость которого  $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, отфильтровывают, промывают, высушивают (прокашивают) до постоянной массы ( $C$ ) и взвешивают на аналитических весах:



Вследствие этого, в гравиметрическом анализе различают осаждаемую  $BbAa$  и весовую (гравиметрическую)  $C$  формы вещества. Например, при определении железа



В некоторых случаях состав осаждаемой формы и весовой не изменяется, удаляется лишь несвязанная влага из вещества:



В настоящем пособии подробно рассмотрены теоретические основы и особенности только методов осаждения.

*Осаждение* – это наиболее важная операция в гравиметрическом анализе. Главная цель операции осаждения – наиболее полно перевести в осадок определяемый компонент и чем полнее это будет сделано, тем точнее получится результат анализа. Не каждое соединение может быть выбрано в качестве весовой или осаждаемой формы; они должны соответствовать определенным требованиям.

***Требования, предъявляемые к осаждаемой форме (ОФ):***

- ОФ должна быть *практически нерастворимой*, т. е. иметь низкое значение константы растворимости (равновесная концентрация осаждаемого вещества в растворе после осаждения *не должна превышать  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>*, а остаточная его масса в растворе – менее точности взвешивания на аналитических весах ( $< 0,0002$  г));
- ОФ должна *выделяться в форме, удобной для ее отделения от раствора и промывания*; кристаллический осадок по возможности должен быть крупнокристаллическим, аморфный осадок – хорошо скоагулированным;
- ОФ должна быть чистой, без посторонних примесей;
- в процессе термообработки ОФ должна количественно переходить в весовую (гравиметрическую) форму.

***Требования к гравиметрической (весовой) форме (ВФ):***

- ВФ должна иметь *определенный и постоянный состав*;
- ВФ *не должна быть гигроскопичной* и *не должна реагировать* с другими компонентами окружающей среды;
- ВФ должна обладать по возможности большой *молярной массой*, что уменьшает относительную ошибку взвешивания.

Необходимая для анализа масса ВФ определяется, с одной стороны, погрешностью весов, с другой – оптимальной массой ОФ. *Оптимальная масса ОФ* зависит от размеров воронки для фильтрования и тигля для высушивания или прокаливания осадка.

☑ Рекомендуемая масса ВФ изменяется от *0,5 г* для тяжелых *кристаллических осадков* до *0,1 г* – для *аморфных осадков*.

Эти величины используются для оценки навески пробы для анализа.

### 3.1.2. Стадии образования осадков

Различают несколько стадий образования осадка, т. к. процесс формирования твердой фазы очень сложен.

**Первая стадия – образование первичных (зародышевых) кристаллов.** Образование осадка происходит при условии, что произведение концентраций (а точнее активностей) ионов осадка превышает его произведение растворимости ( $K_s$ ). Однако, для начала выпадения осадка и этого недостаточно, необходима некоторая степень пересыщения раствора (*относительное пересыщение*), которое выражается приближенной эмпирической формулой. Для случаев смешения равных объемов растворов с одинаковой концентрацией реагирующих веществ, *относительное пересыщение* равно:

$$(S-S_0)/S_0, \quad (50)$$

где  $S = c/2$ ;

$c$  – исходная концентрация каждого из реагентов;

$S_0$  – растворимость осадка в этих же условиях (в состоянии равновесия).

Очевидно, чем выше относительное пересыщение, т. е. чем ниже растворимость образующегося осадка и чем выше концентрация осаждаемого вещества, тем больше образуется первичных (зародышевых) кристаллов.

**Вторая стадия – агрегация и ориентация.**

*Агрегация* – процесс соединения первичных кристаллов в более крупные частицы (агрегаты), состоящие из десятков, сотен молекул. Агрегаты под действием сил тяжести выпадают в осадок. Скорость процесса агрегации зависит как от химической природы осадка, так и, в значительной степени, от условий осаждения и степени пересыщения.

*Ориентация.* Эти процессы приводят к совершенству кристаллов, т. е. правильному расположению ионов в кристаллической решетке, уменьшению числа дефектов, уменьшению общей поверхности осадка. Скорость процесса ориентации зависит, главным образом, от химической природы

осадка. Как правило, если преобладает скорость агрегации (быстрое осаждение из концентрированных растворов), то образуются аморфные осадки с хаотичным расположением мелких кристаллов (аморфные осадки образуют многие гидроксиды и сульфиды металлов). Если преобладает скорость ориентации (при медленном осаждении из разбавленных растворов), образуются хорошо сформированные кристаллические осадки ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{AgCl}$ ). Следует иметь в виду, что четкой грани между кристаллическими и аморфными осадками не существует. Одни и те же многие малорастворимые соединения, в зависимости от условий осаждения, могут быть выделены как в кристаллическом, так и аморфном состоянии.

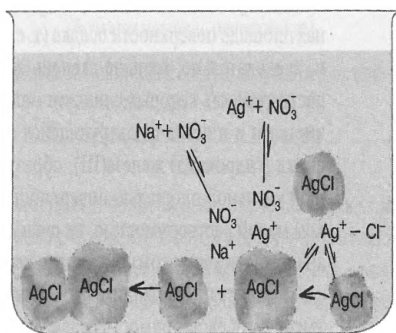


Рис. 30. Созревание осадков [8]

**Третья стадия – созревание (старение) осадка.** При этом процессе происходят необратимые структурные изменения (укрупнение и уплотнение кристаллов). В случае выделения кристаллических осадков эти изменения сводятся к рекристаллизации первичных кристаллов, т. е. растворению мелких и росту более крупных, совершенных кристаллов (рис. 30).

### 3.1.3. Загрязнение осадков

Получить абсолютно чистый осадок невозможно. Он увлекает с собой посторонние вещества из раствора. Это одна из серьезных помех при выполнении гравиметрического определения. Различают четыре основных вида загрязнения осадка.

**Адсорбция** – удерживание загрязнений (примесей) поверхностью осадка. Особенно часто она встречается при осаждении аморфных осадков. Адсорбция это обратимый процесс. При длительном промывании осадка той или другой жидкостью поглощенные им примеси могут быть десорбиро-

ваны, т. е. удалены. Десорбции способствует применение горячей промывной жидкости.

**Окклюзия** – процесс захвата примесей микрокомпонента внутрь растущих кристаллов осадка основного компонента. Промыванием осадка удалить ее нельзя, необходимо провести *перекристаллизацию*: кристаллы растворяют и осаждают снова. Количество примесей в этом растворе будет меньше, значительно меньше их будет и во вновь полученных кристаллах.

**Изоморфное соосаждение** – процесс образования смешанных кристаллов основного компонента и микрокомпонента, имеющими близкие радиусы ионов. Так,  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{RaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{KBF}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$  изоморфны, т. е. образуют совместную кристаллическую решетку. Изоморфные примеси нельзя удалить промыванием, плохо они удаляются и при перекристаллизации. Поэтому лучше такой ион замаскировать, переведя его в какой-либо малодиссоциирующий комплекс.

**Соосаждение с образованием химических соединений** между осаждаемым ионом и примесями.

Например, при осаждении  $\text{Ba}^{2+}$  раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вместе с  $\text{Ba}^{2+}$  соосаждается  $\text{Fe}^{3+}$  в виде комплекса  $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]_2$ . В таких случаях необходимо предварительное удаление примесей из раствора.

#### 3.1.4. Выбор оптимальных условий образования осадков

Эта стадия является одной из наиболее важных в гравиметрии. От качества, формы, структуры и степени чистоты получаемых осадков в значительной степени зависят точность и надежность результатов анализа. В свою очередь, структура и свойства образующихся осадков зависят от множества факторов: их растворимости, концентрации осаждаемого вещества, осадителя, скорости осаждения, pH среды и т. д.

**Выбор осадителя.** Важное значение имеет правильный выбор осадителя – реагента. Его проводят, исходя из требо-

ваний к осаждаемой и гравиметрической формам осадка с учетом следующих соображений:

- Осадитель должен быть таким, чтобы произведение растворимости  $K_s$  образующегося осадка состава 1:1 *не превышало*  $10^{-8} \div 10^{-10}$  (растворимость  $S \leq 10^{-5}$ ) и при этом было как можно меньшим. Например, ионы  $Ba^{2+}$  образуют осадки со следующими веществами:

Осадитель	Состав осадка	$K_s$
$(NH_4)_2 C_2O_4$	$BaC_2O_4$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
$(NH_4)_2 CO_3$	$BaCO_3$	$5 \cdot 10^{-9}$
$K_2CrO_4$	$BaCrO_4$	$1,5 \cdot 10^{-10}$
$H_2SO_4$	$BaSO_4$	$1 \cdot 10^{-10}$

Очевидно, что при гравиметрическом определении ионов  $Ba^{2+}$  в качестве осадителя наиболее целесообразно взять  $H_2SO_4$  или  $K_2CrO_4$ .

- Желательно, чтобы осадитель был *летучим веществом*. При выделении осадка из раствора он всегда увлекает растворенные посторонние вещества или ионы, в том числе и ионы осадителя. От этих примесей осадок приходится отмывать, и это не всегда удается сделать полностью. Но, благодаря летучести, оставшаяся при промывании часть осадителя легко удалится при прокаливании и не станет причиной ошибки анализа, поэтому часто для осаждения применяют соединения аммония: гидроксид, карбонат, оксалат и т. д.

- Осадитель должен быть *специфическим*, т. е. осаждать только определяемый ион. Это важно, т. к. при выполнении большинства анализов определяемый ион приходится осаждать в присутствии ряда других ионов. Специфический осадитель удастся найти не всегда, поэтому проводят маскировку мешающих определению ионов, т. е. связывают их в достаточно прочные комплексы, не осаждаемые выбранным реактивом-осадителем.

**Количество осадителя.** Для уменьшения потерь от растворимости осадка в гравиметрии к анализируемому раствору добавляют избыток осадителя.

☑ Обычно *осадителя берут в 1,5 раза больше*, чем рассчитано по уравнению реакции осаждения. Иногда, если это необходимо, прибавляют значительно большее (в 2–3 раза) количество осадителя. Слишком большой избыток осадителя вреден, т. к. он может вызвать не понижение, а наоборот – повышение растворимости осадка. Причиной этого может быть образование растворимых комплексных соединений или кислых солей, амфотерность осаждаемого соединения (гидроксида), «солевой эффект» (вследствие возрастания ионной силы раствора) и т. д.

**Условия осаждения кристаллических и аморфных осадков.** В зависимости от индивидуальных свойств анализируемых веществ и условий осаждения процесс образования осадка может идти двумя путями, которые приводят к образованию либо кристаллического, либо аморфного осадка. Оптимальные условия проведения этого процесса приведены на рисунке 31.

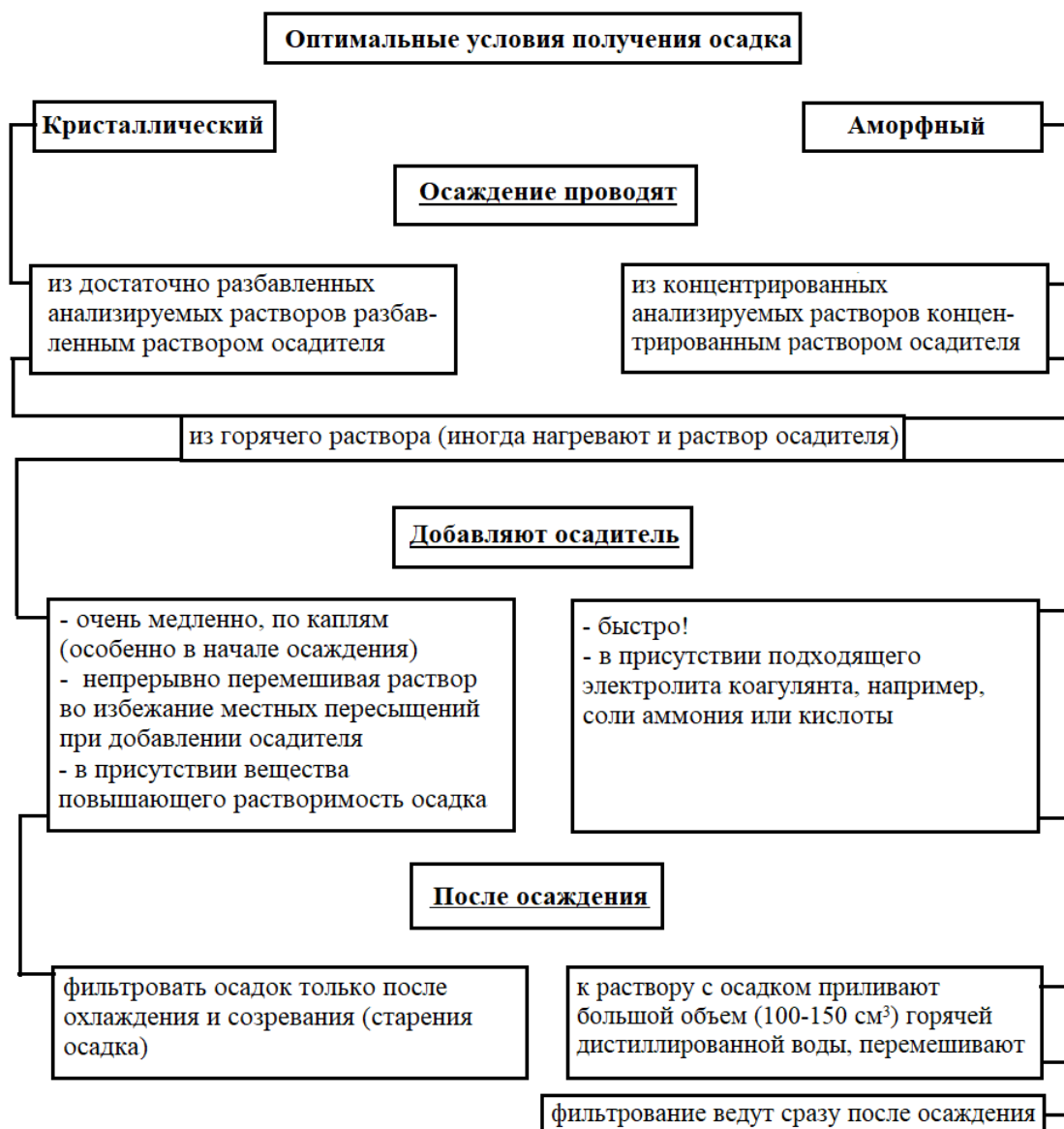


Рис. 31. Оптимальные условия получения осадков

## 3.2. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Основные этапы выполнения гравиметрического анализа приведены на рисунке 32.

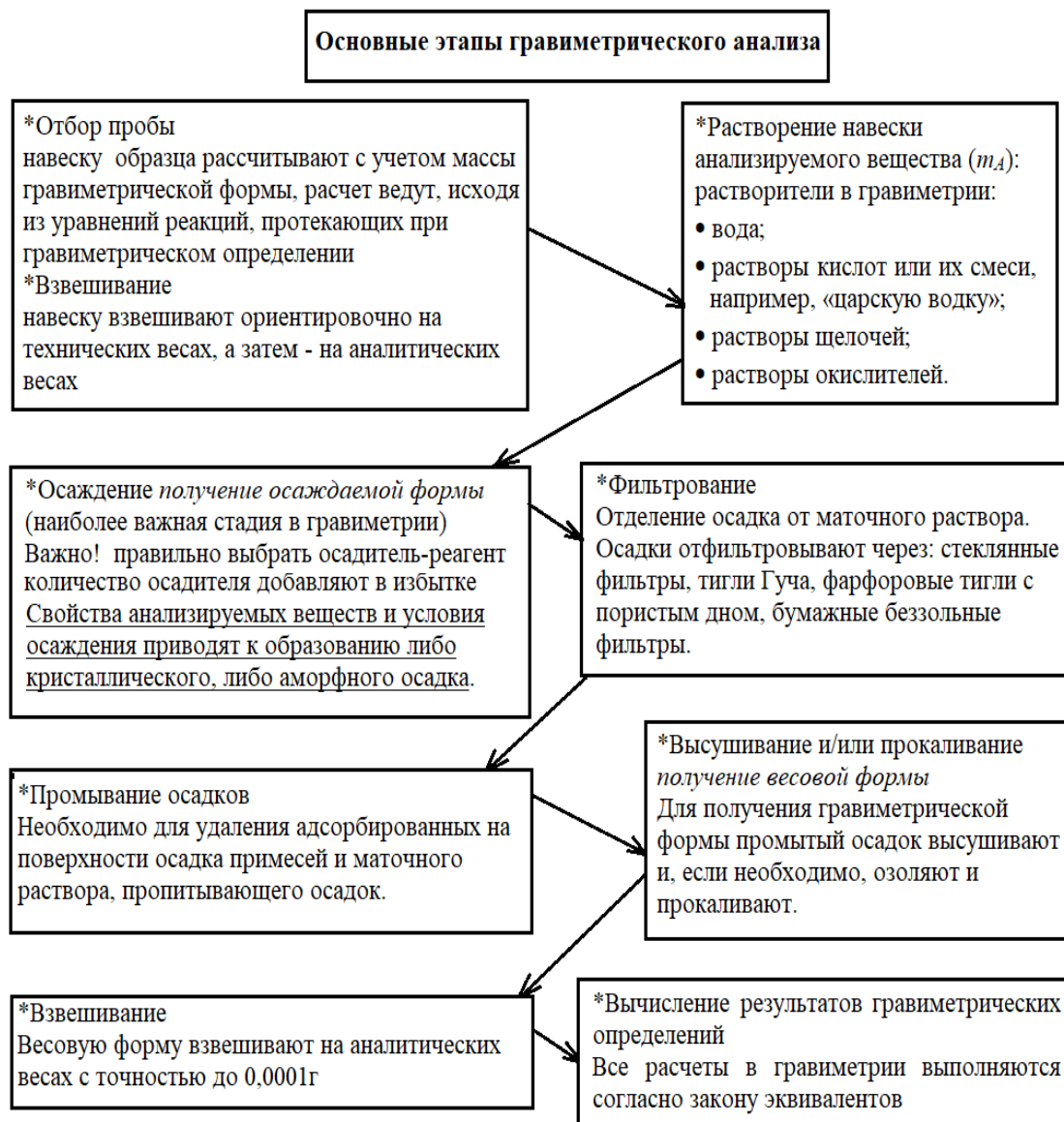


Рис. 32. Основные этапы гравиметрического анализа

**Отбор пробы анализируемого образца и взвешивание.** Навеску анализируемого образца рассчитывают с учетом массы весовой формы. *Оптимальная масса весовой формы* для очень тяжелых кристаллических осадков (типа  $\text{PbSO}_4$ ) составляет  $\geq 0,5$  г, тяжелых кристаллических осадков (типа  $\text{BaSO}_4$ ) – 0,4–0,5 г, легких кристаллических осадков (типа  $\text{CaCO}_3$ ) – 0,3–0,2 г, аморфных осадков (типа  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) – 0,1 г.

Расчет исходной навески для анализа ведут, исходя из уравнений реакций, протекающих при гравиметрическом определении. Причем, если анализируемое вещество содержит значительное количество примесей, то навеска должна соответствовать только содержанию определяемого компонента в исследуемом образце.

В общем виде расчет массы исходного соединения (ис) осуществляют по формуле:

$$m_{\text{ис}} = m_{\text{вф}} \frac{a \cdot M_{\text{ис}}}{b \cdot M_{\text{вф}}} \quad (51)$$

где  $m_{\text{вф}}$  – оптимальная масса весовой формы;

$a$  – стехиометрический коэффициент в уравнении реакции перед определяемым веществом;

$b$  – стехиометрический коэффициент в уравнении реакции перед весовой формой.

Рассчитанную навеску сначала взвешивают ориентировочно на технических весах, а затем – на аналитических весах.

**Растворение навески.** Выбор подходящего растворителя делают до гравиметрического определения путем качественных проб.

При этом учитывают:

- характер реакции, происходящей при действии реактива-растворителя;
- растворимость образующихся в результате соединений;
- дальнейший ход анализа исследуемого образца.

Чаще всего в гравиметрии в качестве растворителей применяют дистиллированную воду, холодную или нагретую до определенной температуры.

Растворение навески ведут в фарфоровых стаканах или колбах, реже – в фарфоровых чашках. Растворение в кислотах (разбавленных или концентрированных) выполняют в вытяжном шкафу.

Если анализируемый образец имеет очень сложный состав (т. е. состоит из большого числа компонентов), то подобрать подходящий растворитель трудно. В таких случаях для разложения вещества и перевода определяемой составной части в раствор прибегают к сплавлению (или «спеканию») вещества с теми или иными «плавнями» (например,  $K_2S_2O_7$ ,  $KHSO_4$  и др.) [6].

**Осаждение.** Необходимый объем реактива-осадителя (РО) рассчитывают по формуле:

$$V_{PO} = 1.5 \frac{n \left( \frac{1}{z^*} po \right)}{n \left( \frac{1}{z^*} of \right)} \quad (52)$$

где ОФ – осаждаемая форма вещества;

$n(1/z^*)$  – количество эквивалентов.

Количество эквивалентов осадителя и осаждаемой формы в формуле (52) расписывают в соответствии со способом выражения состава раствора, используя соотношение (22).

Этот расчет ориентировочный, поэтому полученное значение объема округляют до одной-двух значащих цифр. Рассчитанный объем раствора осадителя отмеривают с точностью до 0,1–0,2 см<sup>3</sup>.

Обычно осаждение ведут в том же сосуде (химическом стакане), в котором проводилось растворение пробы. Осаждение кристаллических и аморфных осадков проводят с учетом определенных условий (см. рис. 31). Осадки получают при нагревании растворов одного или обоих реагирую-

щих веществ. При этом не следует нагревать до кипения, так как может произойти потеря вещества вследствие разбрызгивания. Осадитель обычно добавляют из бюретки или пипетки, а также из химического стакана с помощью стеклянной палочки. (Заметим, что на одном конце стеклянной палочки должно быть узкое резиновое кольцо, плотно прилегающее к ней. Во время осаждения палочку опускают в стакан именно этим концом.)

При добавлении осадителя всегда стремятся к тому, чтобы его раствор стекал по внутренней стенке стакана или по стеклянной палочке, а не падал каплями в середину стакана, что может привести к разбрызгиванию. Для осаждения кристаллических осадков пользуются разбавленными растворами осадителя, поэтому отмеренный объем (или отвешенное количество) осадителя разбавляют водой примерно до  $50 \text{ см}^3$ . Для осаждения аморфных осадков пользуются концентрированными растворами осадителя, поэтому отмеренный объем осадителя разбавляют водой только до  $5 \text{ см}^3$ . Во время осаждения раствор перемешивают стеклянной палочкой, следя за тем, чтобы палочка касалась дна и стенок стакана, но не царапала стекло. Каждый раз, когда палочку вынимают из стакана, ее следует промывать дистиллированной водой над стаканом.

После добавления рассчитанного количества осадителя всегда проверяют полноту осаждения. Для этого дают осадку собраться на дне стакана, и, когда жидкость над стаканом посветлеет, добавляют несколько (обычно 2–3) капель раствора осадителя. Отсутствие помутнения в месте падения капель указывает на полноту осаждения.

☑ Осажденный кристаллический осадок оставляют на некоторое время (1–6 часов, иногда до следующего дня) для созревания.

☑ Когда заканчивается осаждение аморфного осадка, в стакан прибавляют  $100\text{--}150 \text{ см}^3$  горячей дистиллированной воды и быстро фильтруют, а затем промывают.

**Фильтрование.** После переведения определяемого компонента в осадок, последний отделяют от маточного раствора фильтрованием. Перед фильтрованием раствор с осадком охлаждают для уменьшения растворимости осадка.

Осадки отфильтровывают через:

- стеклянные фильтры, применяющиеся для отфильтровывания крупнокристаллических осадков;
- тигли Гуча (в них фильтром является слой волокнистого асбеста, помещаемый на сетчатое дно тигля);
- фарфоровые тигли с пористым дном (выдерживают нагревание до очень высокой температуры);
- бумажные беззольные фильтры (применяют при фильтровании мелкокристаллических и аморфных осадков).

Типы фильтрующих тиглей приведены на рисунке 32.

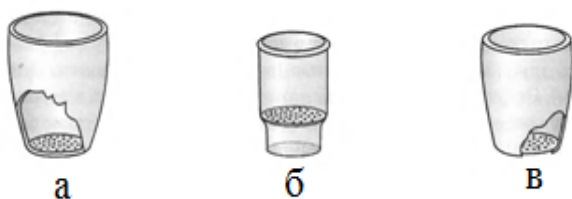


Рис. 32. Фильтрующие тигли: а- Гуча; б- стеклянный; в- фарфоровый [8]

Бумажные фильтры являются **беззольными**, т. к. они сгорают почти полностью. Масса остающейся при этом золы составляет  $3 \cdot 10^{-5} \div 7 \cdot 10^{-5}$  г (т. е. за пределом точности взвешивания на ана-

литических весах). Если же масса золы превышает 0,0002 г, то ее значение вычитают из массы осадка. Беззольные фильтры различаются по диаметру (6, 7, 9 и 11 см) и по плотности (пористости) фильтровальной бумаги. Различие по плотности определяется по цвету бумажной ленты, которой оклеивают упаковку готовых фильтров. *Аморфные осадки* фильтруют через фильтры малой плотности (*красная или черная лента*), *кристаллические* – средней и большой плотности (*белая или синяя лента*).

☑ При выполнении процесса фильтрования учитывают следующие правила:

1. Выбирая размер фильтра, руководствуются количеством осадка. Осадок не должен занимать больше  $1/3$ – $1/2$

фильтра, иначе его будет невозможно хорошо промыть. Не следует брать и фильтры слишком больших размеров.

2. Размер воронки подбирают так, чтобы края фильтра были на 5–15 мм ниже края воронки.

3. До фильтрования фильтр смачивают дистиллированной водой и *осторожно!* прижимают (прилаживают, подгоняют) к воронке так, чтобы между ними не было пузырьков воздуха.

4. Воронку с фильтром помещают в кольцо штатива, подставив под нее стакан для слива так, чтобы скошенный конец трубки воронки касался стенки стакана (рис. 33). Этим предотвращают разбрызгивание жидкости при фильтровании.

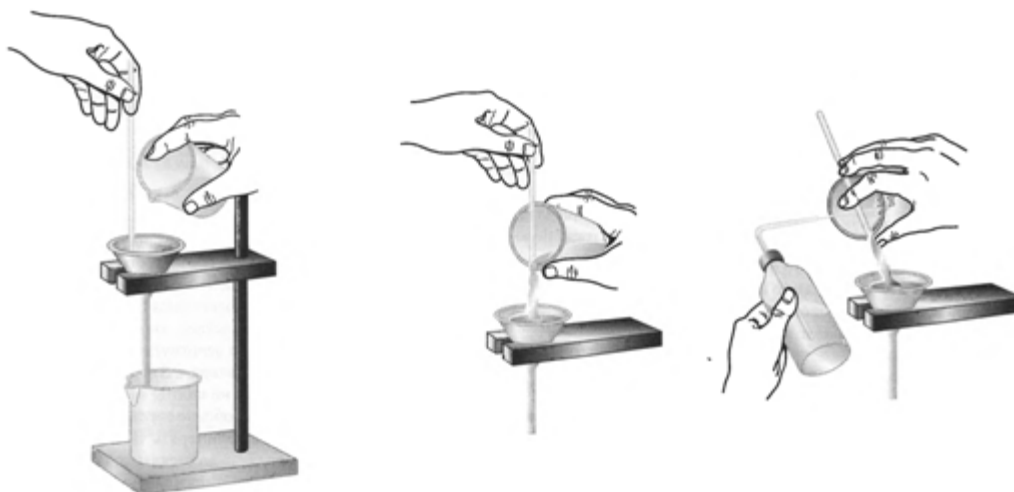


Рис. 33. Техника переноса осадка на фильтр [15]

5. До начала фильтрования носик стакана с осадком полезно слегка потереть пальцем с наружной стороны. Благодаря этому простому приему, он не будет смачиваться водой, и капли фильтруемой жидкости не будут стекать по внешней стенке стакана.

6. Фильтрование проводят следующим способом. Стекланную палочку, которой перемешивали раствор в процессе осаждения, вынимают из стакана и держат левой рукой в вертикальном положении над воронкой. Нижний конец палочки (с резиновым наконечником) должен подходить к фильтру,

не касаясь бумаги, близко от той части фильтра, где он сложен втрое. Затем правой рукой берут стакан с осадком, прикладывают носик стакана к палочке и осторожно сливают жидкость на фильтр. По мере наполнения фильтра палочку поднимают так, чтобы она не касалась жидкости. *Фильтр нельзя наполнять жидкостью до краев, только на 2/3* (т. е. уровень жидкости должен быть не меньше, чем на 5 мм ниже края фильтра). Налив жидкость на фильтр, медленно приводят стакан в вертикальное положение, ведя его носик по стеклянной палочке кверху (этим предотвращается стекание последней капли жидкости по внешней стенке стакана). При фильтровании стеклянная палочка должна находиться либо над фильтром, либо в стакане. Класть палочку на стол *нельзя!*, т. к. при этом будут потеряны оставшиеся на ней частицы осадка.

7. Фильтрование продолжают до тех пор, пока еще можно сливать жидкость с осадка, затем, убедившись в прозрачности фильтрата, осадок промывают.

**Промывание осадков.** Промывание осадков необходимо для удаления адсорбированных *на поверхности* осадка примесей, а также маточного раствора, пропитывающего осадок. Кроме того, при промывании удаляются такие соли, которые не улетучиваются при прокаливании.

*Промывную жидкость* выбирают в зависимости от свойств осадка и от его дальнейшей обработки. Например, если осадок будет прокаливаться, то его промывают летучими электролитами. Если осадок будут только высушивать при температуре 80–120°C, то промывать его необходимо жидкостями, летучими именно при таких сравнительно низких температурах.

☑ В гравиметрии осадки промывают:

- *раствором осадителя;*
- *раствором электролита, если присутствует опасность пептизации* (переход осадка в коллоидное состояние) осадка при промывании его чистой водой;

- *раствором вещества, подавляющего гидролиз осадка*, если осадки при промывании их чистой водой *гидролизуются*;
- *дистиллированной водой*, когда по различным причинам нельзя использовать все вышеперечисленные промывные жидкости.

Промывную жидкость обычно берут горячей, т. к. горячие жидкости фильтруются быстрее холодных. Кроме того, с повышением температуры уменьшается адсорбция. Однако осадки, растворимость которых возрастает с повышением температуры, промывают обязательно холодной промывной жидкостью.

Промывают осадок сначала в стакане *декантацией*, после переноса на фильтр – несколько раз на фильтре. При промывании декантацией в стакан с осадком наливают из промывалки небольшой объем промывной жидкости, хорошо перемешивают смесь стеклянной палочкой, дают частицам осадка полностью осесть на дно стакана, сливают жидкость по палочке на фильтр, стараясь не взмучивать осадок. Применение приема декантации очень выгодно, т. к. осадок хорошо перемешивается с промывной жидкостью, и в то же время его частицы почти не забивают поры фильтра.

Когда промывание декантацией закончено, осадок количественно (т. е. *без потерь!*) переносят на фильтр. После перенесения основной части осадка на фильтр, обмывают стакан из промывалки маленькими порциями промывной жидкости. Все оставшиеся на стенках стакана частицы осадка снимают, протирая дно и стенки стакана стеклянной палочкой с резиновым наконечником или палочкой и маленькими кусочками беззольного фильтра, которые затем кладут на фильтр в воронку. Стакан и палочку ополаскивают промывной жидкостью и выливают ее в воронку с осадком. После этого *немедленно!* приступают к промыванию осадка на фильтре. Промывание продолжают до тех пор, пока реакция на *полноту промывания* не даст отрицательного результата.

**Получение весовой формы.** Для получения гравиметрической формы промытый осадок высушивают и, если

необходимо, озоляют и прокаливают. Условия проведения каждой из этих операций зависят от свойств полученного осадка и его устойчивости.

***Только высушивают*** (без последующего прокаливания):

- легкоразлагающиеся осадки (например, осадок натрийуранилацетата); их переводят в гравиметрическую форму высушиванием без нагревания путем последовательной промывки осадка водой, спиртом и эфиром, остаток эфира удаляют продувкой сухим воздухом;

- осадки, разлагающиеся нестехиометрично (например, осадок диметилглиоксимата никеля или хлорида серебра); их высушивают в сушильном шкафу при температуре 100–120°C, т. к. прокаливание при более высоких температурах приводит к разложению и уменьшению массы, что снижает точность определений.

***Высушивают, а затем озоляют и прокаливают осадки:***

- стабильные в химическом отношении (сульфаты, сульфиды, хлориды);

- при получении стабильных гравиметрических форм (например, оксидов металлов).

Сжигание и прокаливание осадков производят в фарфоровых, кварцевых или платиновых тиглях. Размер тигля подбирают в зависимости от количества осадка. Тигли предварительно должны быть тщательно вымыты, прокалены в тех же условиях, при которых в дальнейшем будут прокаливать осадок, охлаждены в эксикаторах и взвешены. *Эксикатор* – прибор, применяемый для медленного высушивания и для сохранения веществ, легко поглощающих влагу из воздуха. Прокаливание и взвешивание тигля повторяют несколько раз до постоянной массы.

***Прокаливают осадки:***

- на газовой горелке;
- на паяльной горелке;
- в муфельной печи (в ней можно одновременно прокаливать 12–25 тиглей);

- в тигельной печи (можно прокаливать только один тигель).

Паяльную горелку и электрические печи используют тогда, когда требуется высокая температура прокаливания (порядка 800–1400°C).

*Отдельно от фильтра* осадок прокаливают тогда, когда он может восстанавливаться углеродом фильтра или продуктами неполного сгорания фильтра. Тогда фильтрование проводят не через бумажный фильтр, а через стеклянный фильтрующий тигель.

Наиболее удобно, когда есть возможность прокаливать осадок *вместе с фильтром*. При этом можно сжигать влажный фильтр с осадком (т. е. без предварительного высушивания осадка) или сухой фильтр с осадком. Обычно сжигают подсушенный фильтр с осадком.

Если осадок будут прокаливать в электрической печи (муфельной или тигельной), то фильтр обугливают на газовой горелке или на электрической плитке. При этом необходимо нагревать тигель с осадком так, чтобы фильтр сначала совершенно высох, а затем медленно обуглился, *не загораясь* (при горении возможно распыление тончайших частиц осадка). Если это случится, необходимо отставить горелку или убрать тигель с плитки и подождать, пока пламя горящего фильтра не погаснет (*но не задувать его!*). Когда фильтр перестанет дымиться, тигель помещают в печь и прокаливают при определенной температуре до постоянной массы (обычно в течение 30–40 мин).

Прокаленный тигель с осадком подогретыми тигельными щипцами вынимают из печи и осторожно ставят в эксикатор. Когда тигель в эксикаторе остынет до температуры воздуха весовой комнаты (примерно через 30–40 мин), его вынимают холодными щипцами из эксикатора и взвешивают на аналитических весах. Прокаливание тигля с осадком проводят не менее двух раз до достижения осадком постоянной массы. Точные данные о продолжительности и температуре прокаливания всегда указываются в методиках анализов.

**Вычисление результатов гравиметрических определений.** Все расчеты в гравиметрии выполняются согласно закону эквивалентов.

Расчет результатов определения при анализе *по методу выделения (%)* проводят по формуле:

$$\omega_{OB} = \frac{m_{OB}}{m_{IC}} 100 \quad (53)$$

Расчет результатов анализа при прямом гравиметрическом определении *по методу отгонки*. Содержание определяемого вещества вычисляют по увеличению массы поглотителя (%):

$$\omega_{OB} = \frac{m_{B\Phi}}{m_{IC}} 100 \quad (54)$$

где  $m(\text{в.ф.})$  – масса весовой (гравиметрической) формы вещества, определяемого по увеличению массы поглотителя.

Расчет результатов анализа при косвенном определении *по методу отгонки (%)* проводят по формуле:

$$\omega_{OB} = \frac{m_{IC_1} - m_{IC}}{m_{IC}} 100 \quad (55)$$

где  $m(\text{и.с.})_I$  – масса высушенного или прокаленного анализируемого вещества после удаления летучих определяемых компонентов.

Расчет результатов определения при анализе *по методу осаждения*. Содержание определяемого вещества вычисляют в граммах или процентах. Соответственно

$$m_{OB} = m_{B\Phi} \cdot F \quad (56)$$

$$\omega_{OB} = \frac{m_{B\Phi} \cdot F}{m_{IC}} 100 \quad (57)$$

где  $F$  – аналитический множитель (фактор) гравиметрического анализа.

Значение  $F$  находят по справочным таблицам. Оно представляет собой отношение

$$F = \frac{a \cdot M_{\text{ОВ}}}{b \cdot M_{\text{ВФ}}} 100, \quad (58)$$

где  $M_{\text{ОВ}}$  – молярная масса определяемого вещества, г/моль;

$M_{\text{ВФ}}$  – молярная масса весовой формы, г/моль;

$a$  – стехиометрический коэффициент в уравнении реакции перед определяемым веществом;

$b$  – стехиометрический коэффициент в уравнении реакции перед соединением весовой формы.

### ***Контрольные вопросы***

1. На чем основан гравиметрический анализ?
2. Как классифицируют методы гравиметрического анализа?
3. Основные операции гравиметрического анализа, проводимого методом осаждения.
4. Правила выбора осадителя и расчет его необходимого объема.
5. В каких условиях проводят осаждение аморфных осадков?
6. Каковы оптимальные условия осаждения кристаллических осадков?
7. Основные виды загрязнения осадков и их краткая характеристика.
8. Какими свойствами осадков руководствуются при выборе промывной жидкости?
9. Что такое пептизация? Как ее можно предотвратить?
10. Какие виды фильтров используют в гравиметрическом анализе?
11. Расчеты в гравиметрическом анализе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юстратова, В. Ф., Микилева, Г. Н., Мочалова, И. А. Аналитическая химия. Количественный химический анализ: учебное пособие / В. Ф. Юстратова, Г. Н. Микилева, И. А. Мочалова. – Кемерово: КемТИПП, 2005. – 160 с.
2. Шрайбман, Г. Н. Решение задач по аналитической химии: учебное пособие. – 3-е изд., перераб. и доп. / Г. Н. Шрайбман, П. Д. Халфина, О. Н. Булгакова, Н. В. Иванова; под редакцией Г. Н. Шрайбман. – Кемерово: КемГУ, 2015. – 208 с.
3. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии: справочное издание. – 6-е изд., перераб. и доп. / Ю. Ю. Лурье. – Москва: Химия, 1989. – 448 с.
4. Булгакова, О. Н. Методы химического анализа: учебное пособие / О. Н. Булгакова, Е. Н. Баннова, Н. В. Иванова. – Кемерово: КемГУ, 2015. – 146 с.
5. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа: учебник для вузов / Ю. Я. Харитонов. – 2-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., 2003. – 559 с.
6. Алексеев, В. Н. Количественный анализ / В. Н. Алексеев; под редакцией П. К. Агасяна. – 4-е изд., перераб. – Москва: Химия, 1972. – 504 с.
7. Жерносек, А. К. Аналитическая химия для будущих провизоров: учебное пособие. В 2-х ч. / А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. – Витебск: ВМГУ, 2003. – Ч. 1. – 362 с.
8. Кристиан, Г. Аналитическая химия. В 2-х т. / Г. Кристиан; перевод с английского А. В. Гармаш, Н. В. Колычева, Г. В. Прохорова. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 1 т. – 623 с.
9. Кунце, У. Основы качественного и количественного анализа / У. Кунце, Г. Шведт; перевод с немецкого А. В. Гармаш. – Москва: Мир, 1997. – 424 с.

**10.** Иванов, В. М. Применение этилендиаминтетраацетата натрия в химическом анализе / В. М. Иванов, Т. Ф. Рудометкина; под редакцией профессора Шеховцовой. – Москва: Отдел полиграфии Научной библиотеки МГУ им. М. В. Ломоносова, 2019. – 64 с.

**11.** Шварценбах, Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – Москва: Химия, 1970. – 360 с.

**12.** Апраксин, В. Ф. Осадительное титрование: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу количественного химического анализа / В. Ф. Апраксин, В. Е. Титов. – Санкт-Петербург: Изд-во СПХФА. – 2004. – 62 с.

**13.** Васильев, В. П. Аналитическая химия. В 2-х ч. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа: учебник для химико-технологических специальностей вузов / В. П. Васильев. – Москва: Дрофа, 2009. – 368 с.

**14.** Сизова, Л. С. Аналитическая химия. Титриметрический и гравиметрический методы анализа / Л. С. Сизова, В. П. Гуськова. – КемТИПП. – Кемерово. – 2007. – 94 с.

**15.** Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Практикум: учебное пособие / Ю. Я. Харитонов, В. Ю. Григорьева, Д. Н. Джабаров. – Москва: ГЭОТАР – Медиа, 2012. – 368 с.

*Издания, рекомендуемые для самостоятельного изучения курса*

**1.** Васильев, В. П. Аналитическая химия. В 2-х ч. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа: учебник для химико-технологических специальностей вузов / В. П. Васильев. – Москва: Дрофа, 2009. – 368 с.

**2.** Алексеев, В. Н. Количественный анализ / В. Н. Алексеев; под редакцией П. К. Агасяна. – 4-е изд., перераб. – Москва: Химия, 1972. – 504 с.

**3.** Кристиан, Г. Аналитическая химия. В 2-х т. / Г. Кристиан; перевод с английского А. В. Гармаш, Н. В. Колычева,

Г. В. Прохорова. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 1 т. – 623 с.

4. Кунце, У. Основы качественного и количественного анализа / У. Кунце, Г. Шведт; перевод с немецкого А. В. Гармаш. – Москва: Мир, 1997. – 424 с.

5. Кунце, У. Основы качественного и количественного анализа / У. Кунце, Г. Шведт; перевод с немецкого А. В. Гармаш. – Москва: Мир, 1997. – 424 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

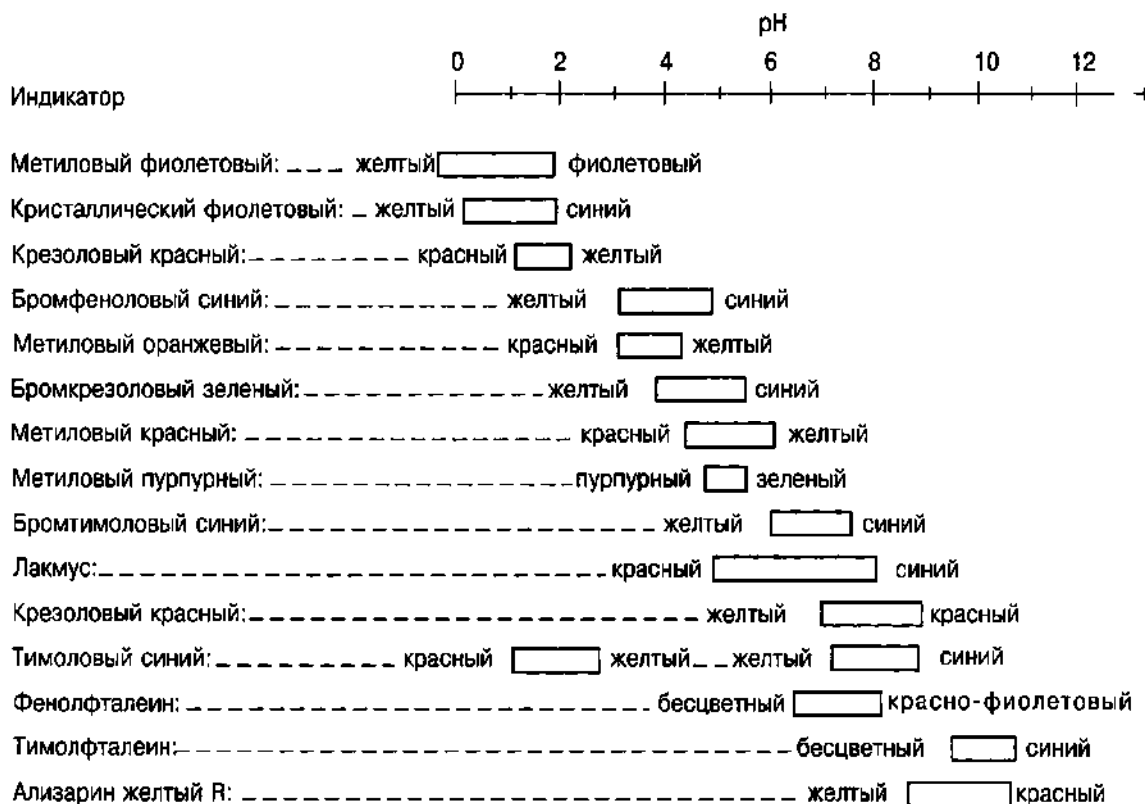


Рис. П1. Интервал перехода окраски некоторых кислотно-основных индикаторов [6]

Таблица П.1

### Примеры веществ, определяемых методом иодиметрии [8]

Определяемое вещество	Уравнение реакции с иодом	Условия определения
$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$	Кислая среда
$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$	
$\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{2+} + \text{I}_2 \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{I}^-$	
As(III)	$\text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + 2\text{I}^- + 3\text{H}^+$	pH 8
$\text{N}_2\text{H}_4$	$\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{I}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{I}^-$	

Таблица П.2

Примеры веществ, определяемых методом иодометрии [8]

Определяемое вещество	Уравнение реакции с иодид-ионом
$\text{MnO}_4^-$	$2\text{MnO}_4^- + 10\text{I}^- + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{I}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$
$\text{IO}_3^-$	$\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{BrO}_3^-$	$\text{BrO}_3^- + 6\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ce}^{4+}$	$2\text{Ce}^{4+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Ce}^{3+} + \text{I}_2$
$\text{Fe}^{3+}$	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \xrightarrow{\text{катализатор — Mo(VI)}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$
As(V)	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}^{2+}$	$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{CuI} + \text{I}_2$
$\text{HNO}_2$	$2\text{HNO}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{SeO}_3^{2-}$	$\text{SeO}_3^{2-} + 4\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Se} + 2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{O}_3$	$\text{O}_3 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (можно определять в присутствии $\text{O}_2$ при $\text{pH} > 7$ )
$\text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$
$\text{Br}_2$	$\text{Br}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^- + \text{I}_2$
$\text{HClO}$	$\text{HClO} + 2\text{I}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Таблица П.3

Некоторые адсорбционные индикаторы [8]

Индикатор	Титриметрическое определение	Условия
Флуоресцеин	$\text{Cl}^-$ с $\text{Ag}^+$	$\text{pH}$ 7–8
Дихлорфлуоресцеин	$\text{Cl}^-$ с $\text{Ag}^+$	$\text{pH}$ 4
Бромкрезоловый зеленый	$\text{SCN}^-$ с $\text{Ag}^+$	$\text{pH}$ 4–5
Эозин	$\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{SCN}^-$ с $\text{Ag}^+$	$\text{pH}$ 2
Метиловый фиолетовый	$\text{Ag}^+$ с $\text{Cl}^-$	Кислая среда
Родамин 6Ж	$\text{Ag}^+$ с $\text{Br}^-$	$\text{HNO}_3$ ( $\leq 0,3$ М)
Торин	$\text{SO}_4^{2-}$ с $\text{Ba}^{2+}$	$\text{pH}$ 1,5–3,5
Бромфеноловый синий	$\text{Hg}_2^{2+}$ с $\text{Cl}^-$	0,1 М
Ортохром Т	$\text{Pb}^{2+}$ с $\text{CrO}_4^{2-}$	Нейтральная среда, 0,02 М

Таблица П.4

Металлохромные индикаторы [5]

Индикатор	Определяе- мый катион	ΔpH	Изменение окраски в ТЭ
Кальконкарбоновая кислота (кальцес)	$\text{Ca}^{2+}$	12—12,5	красновато-сиреневая → сине-голубая
Хромовый темно-синий	$\text{Mg}^{2+}$	9,5—10,0	красная → синяя
	$\text{Ca}^{2+}$	12	красная → сине-фиолетовая
	$\text{Zn}^{2+}$	9,5—10	красная → синяя
	$\text{Pb}^{2+}$	9,5—10	красно-фиолетовая → синяя
Эриохром черный Т	$\text{Mg}^{2+}$	9,5—10,0	красно-фиолетовая → синяя
	$\text{Ca}^{2+}$	9,5—10,0	красно-фиолетовая → синяя
	$\text{Zn}^{2+}$	6,8—10	красно-фиолетовая → синяя
	$\text{Cd}^{2+}$	6,8—11,5	красная → синяя
	$\text{Pb}^{2+}$	10	красная → синяя
	$\text{PЗЭ}^*$	8—9	красная → синяя
	$\text{Mn}^{2+}$	8—10	красная → синяя
Ксиленоловый оранжевый	$\text{Mg}^{2+}$	9,8—11,2	красная → серая
	$\text{Ca}^{2+}$	10,5	сине-фиолетовая → серая
	$\text{Zn}^{2+}$	5—6	розовая → желтая
	$\text{Cd}^{2+}$	5—6	розовая → желтая
	$\text{PЗЭ}^*$	4,5—6	красная → желтая
	$\text{Pb}^{2+}$	5—6	красно-фиолетовая → желтая
	$\text{Bi}^{3+}$	1,0—3,0	розовая → желтая
	$\text{Fe}^{3+}$	1—2	сине-фиолетовая → желтая
Мурексид	$\text{Cu}^{2+}$	4	оранжевая → красная
	$\text{Ca}^{2+}$	12—13	красная → сине-фиолетовая
	$\text{Zn}^{2+}$	6—6,3	желтая → пурпурная
	$\text{Pb}^{2+}$	6—6,5	желтая → пурпурная
	$\text{Mn}^{2+}$	10	оранжевая → красная
	$\text{Ni}^{2+}$	8,5—11,5	желтая → пурпурная
Пирокатехиновый фиолетовый	$\text{Cu}^{2+}$	5—6,3	синяя → желтая
		6—7	синяя → желто-зеленая
		9,3	синяя → пурпурная
	$\text{Mg}^{2+}$	9,3—10	синяя → красно-пурпурная
	$\text{Zn}^{2+}$	10	синяя → красновато-фиолетовая
	$\text{Cd}^{2+}$	10	синяя → красновато-пурпурная
	$\text{Pb}^{2+}$	5,5	синяя → желтая
	$\text{Bi}^{3+}$	2—3	синяя → желтая
	$\text{Mn}^{2+}$	9,3	синяя → красновато-пурпурная
	$\text{Fe}^{2+}$	3—6	синяя → желтая
	$\text{Fe}^{3+}$	2—3	синяя → желтая
	$\text{Co}^{2+}$	9,3	синяя → красновато-пурпурная
	$\text{Ni}^{2+}$	8—9,3	синяя → красновато-фиолетовая

\* РЗЭ — катионы редкоземельных элементов

Таблица II.5

**Некоторые реагенты-осадители, применяемые  
в гравиметрии**

Определяемые ионы	Реагент-осадитель*	Форма осаждения
<i>неорганические</i>		
Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MSO <sub>4</sub> ↓
Ag <sup>+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	HCl	AgCl↓, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ↓
Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ↓
Mg <sup>2+</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (pH 9)	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> ↓
Na <sup>+</sup>	Zn(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>8</sub>	NaZn(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>9</sub> ↓
K <sup>+</sup>	HClO <sub>4</sub>	KClO <sub>4</sub> ↓
Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	NH <sub>4</sub> OH + NH <sub>4</sub> Cl (pH 9)	M(OH) <sub>3</sub> ↓
Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup>	AgNO <sub>3</sub> (pH 1, HNO <sub>3</sub> )	AgX↓
<i>органические</i>		
Ni <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup>	Диметилглиоксим C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (NOH) <sub>2</sub>	[M{C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> NO(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]↓
Co <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup>	α-нитрозо-β-нафтол C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> NO(OH)	[M(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> NOO) <sub>3</sub> ]↓
Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Купферон C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NNO(ONH <sub>4</sub> )	[M(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NNOO) <sub>n</sub> ], n=2,3
Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	8-Оксихинолин C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NOH	[M(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>n</sub> ], pH 3-10
Zn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup>		pH 5-10
Mg <sup>2+</sup>		pH 8-10

\* В качестве неорганических реагентов-осадителей применяют минеральные кислоты и соли аммония, так как их молекулы, адсорбированные на поверхности осадка, могут быть легко удалены при последующем нагревании или прокаливании

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	3
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ .....	5
1.1. ИЗ ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ .....	5
1.2. ЗАДАЧИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ .....	8
<i>Контрольные вопросы</i> .....	9
1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА .....	10
<i>Контрольные вопросы</i> .....	13
1.4. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА .....	14
<i>Контрольные вопросы</i> .....	20
1.5. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ .....	21
1.5.1. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА .....	21
1.5.2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА .....	23
1.5.2.1. Классификация и оценка погрешностей .....	
количественного анализа .....	23
1.5.2.2. Сравнение двух средних результатов анализа, .....	
полученных разными методами .....	28
<i>Контрольные вопросы</i> .....	29
1.6. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ .....	30
<i>Контрольные вопросы</i> .....	35
2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ТИТРИМЕТРИЯ .....	36
2.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТИТРИМЕТРИИ .....	37
2.1.1. Растворы, используемые в титриметрии .....	39
2.1.2. Анализ пробы в титриметрии .....	43
2.1.3. Фиксирование конечной точки титрования .....	46
2.1.4. Кривые титрования в титриметрическом анализе .....	56
2.1.5. Классификация методов титриметрического .....	
анализа .....	59
<i>Контрольные вопросы</i> .....	60

2.2. МЕТОДЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ (МЕТОДЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ) .....	62
<i>Контрольные вопросы</i> .....	80
2.3. МЕТОД ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ (РЕДОКСИМЕТРИЯ) .....	81
<i>Контрольные вопросы</i> .....	107
2.4. МЕТОД КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ (КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ И КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ) .....	108
<i>Контрольные вопросы</i> .....	125
2.5. МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ (СЕДИМЕТРИЯ) .....	127
<i>Контрольные вопросы</i> .....	142
3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ГРАВИМЕТРИЯ .....	143
3.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ГРАВИМЕТРИИ .....	143
3.1.1. Классификация методов гравиметрического анализа .....	144
3.1.2. Стадии образования осадков .....	148
3.1.3. Загрязнение осадков .....	149
3.1.4. Выбор оптимальных условий образования осадков.....	150
3.2. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА .....	154
<i>Контрольные вопросы</i> .....	165
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	166
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	169

*Учебное издание*

**Беляева** Оксана Владимировна  
**Голубева** Надежда Сергеевна  
**Тимощук** Ирина Вадимовна  
**Горелкина** Алена Константиновна  
**Иванова** Людмила Анатольевна  
**Гора** Наталья Вячеславовна

## **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Учебное пособие

16+

Технический редактор С. В. Плисенко

Подписано в печать 09.10.2020. Формат 60x84<sup>1/16</sup>  
Бумага типографская. Гарнитура Times New Roman  
Печ. л. 16. Тираж 500 экз.  
Заказ № 32

Оригинал-макет изготовлен в лаборатории множительной техники Кемеровского  
государственного университета  
650000, г. Кемерово, пр-т Советский, 73

Отпечатано в лаборатории множительной техники  
Кемеровского государственного университета  
650000, г. Кемерово, пр-т Советский, 73