

Н. И. Мовчан, И. И. Евгеньева

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТИТРИМЕТРИЯ

Учебно-методическое пособие



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Н. И. Мовчан, И. И. Евгеньева

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТИТРИМЕТРИЯ

Учебно-методическое пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2019

УДК 543.24(075)
ББК Г442.2я7
М74

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Казанского национального исследовательского технологического университета*

Рецензенты:

*д-р хим. наук, проф. Э. П. Медянцева
канд. хим. наук, доц. Н. С. Громаков*

Мовчан Н. И.

М74 Количественный химический анализ. Титриметрия : учебно-методическое пособие / Н. И. Мовчан, И. И. Евгеньева; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2019. – 92 с.

ISBN 978-5-7882-2669-9

Кратко изложены теоретические основы количественного химического анализа, включая основные понятия, термины и определения, способы выражения концентраций и формулы для пересчета одной концентрации в другую. Рассмотрена сущность титриметрического метода, и выведены основные расчетные формулы, необходимые для вычисления результатов аналитических определений. Приведены алгоритм обработки результатов количественного анализа и правила представления их в стандартизованном виде с учетом значащих цифр. Предложены типовые методики выполнения титриметрических определений, наиболее часто встречающиеся в практике работы аналитических лабораторий.

Предназначено для бакалавров направления подготовки 18.03.01, 27.03.01 и аспирантов технологических специальностей.

Подготовлено на кафедре аналитической химии, сертификации и менеджмента качества.

**УДК 543.24(075)
ББК Г442.2я7**

ISBN 978-5-7882-2669-9

© Мовчан Н. И., Евгеньева И. И., 2019

© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2019

Химическими методами анализа называются методы, в которых аналитический сигнал возникает в результате протекания химических реакций. Классическими методами химического количественного анализа являются гравиметрия (весовой анализ), где в качестве фактора интенсивности аналитического сигнала выступает масса продукта реакции, и титриметрия, где фактором интенсивности аналитического сигнала является объем титранта. В данном пособии рассматриваются титриметрические методы анализа.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОВЕДЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

1.1. Основные понятия, термины и определения

Количество вещества – величина, пропорциональная числу элементарных объектов. Обозначают эту величину $n(X)$ (X – химическая формула элементарного объекта). Элементарный объект – это реальный или условно выделенный объект (молекула, ион, химический эквивалент вещества, протон и т. д.).

Единицей количества вещества является моль – количество вещества, содержащее столько частиц, сколько их содержится в 12 г изотопа ^{12}C . Один моль любого вещества содержит $6,022 \cdot 10^{23}$ частиц (N_A , число Авогадро). На практике часто используют и дольную единицу – миллимоль (ммоль), равную $1 \cdot 10^{-3}$ моль.

Масса единицы количества вещества (1 моль) называется молярной массой, обозначается через $M(X)$, обычно имеет размерность г/моль или мг/моль и численно равна относительной молекулярной массе, которая вычисляется как сумма произведений атомного веса элемента на количество его атомов в составе химического соединения.

Молярная масса определяется как отношение массы вещества $m(X)$ к его количеству $n(X)$:

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}. \quad (1.1)$$

Формула (1.1) позволяет вычислить количество вещества, если известна его масса, и, наоборот, рассчитать массу, если известно количество вещества.

В основе проведения всех количественных расчетов при химическом взаимодействии веществ лежит *принцип (закон) эквивалентности или эквивалентных соотношений*, в соответствии с которым химические элементы и их соединения реагируют друг с другом в строго определенных массовых соотношениях в соответствии с их эквивалентами.

В системе СИ *под химическим эквивалентом вещества понимают некую реальную или условную частицу*, которая может присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим образом эквивалентной одному иону водорода (в кислотно-основных реакциях) или одному электрону (в окислительно-восстановительных реакциях). Эквиваленты веществ не являются постоянными, они зависят от химической реакции, в которой участвуют эти вещества.

В общем случае обозначение химического эквивалента для которого вещества X записывают в виде $\frac{1}{z}(X)$, где z численно равно числу протонов или электронов, участвующих в реакции с веществом X, а величину $\frac{1}{z}=f$ называют фактором эквивалентности. Фактор эквивалентности показывает, какая доля реальной частицы (молекулы, иона и др.) реагирует с одним протоном или одним электроном.

Молярная масса эквивалента $M(\frac{1}{z}X)$ связана с молярной массой вещества соотношением

$$M(\frac{1}{z}X) = \frac{1}{z}M(X). \quad (1.2)$$

В реакциях кислотно-основного взаимодействия фактор эквивалентности рассчитывают исходя из количества протонов z , участвующих в реакции с рассматриваемым веществом.

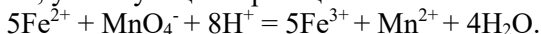
К примеру, для реакции $H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$ фактор эквивалентности H_3PO_4 равен единице: $\frac{1}{z} = 1$, поскольку в молекуле фосфорной кислоты ионом натрия замещается один протон ($z = 1$). Молярная масса эквивалента H_3PO_4 : $M(1H_3PO_4) = 98$ г/моль.

Для реакции $H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$ фактор эквивалентности H_3PO_4 составляет $\frac{1}{z} = \frac{1}{2}$, так как замещаются два протона

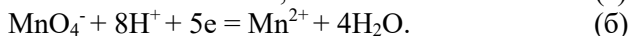
фосфорной кислоты. В этом случае под эквивалентом H_3PO_4 понимают половину молекулы фосфорной кислоты, соответственно молярная масса эквивалента H_3PO_4 равна

$$M\left(\frac{1}{2} \text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{1}{2} M(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 = 49 \text{ г/моль.}$$

В окислительно-восстановительных реакциях фактор эквивалентности вещества определяется числом электронов z , участвующих в полуреакции. В качестве примера определим молярную массу эквивалента веществ, участвующих в реакции:



Представим данную реакцию в виде двух полуреакций (окисления и восстановления соответственно):



Фактор эквивалентности для иона железа равен единице: $\frac{1}{z} = 1$,

так как в полуреакции окисления (а) участвует один электрон ($z = 1$). Следовательно, молярная масса эквивалента железа составит

$$M(1\text{Fe}) = 56 \text{ г/моль.}$$

Фактор эквивалентности перманганат-иона (и соответственно KMnO_4) равен одной пятой: $\frac{1}{z} = \frac{1}{5}$, поскольку в полуреакции восстановления (б) один ион MnO_4^- принимает пять электронов. Откуда молярная масса эквивалента перманганата калия:

$$M\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = \frac{1}{5} M(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} \cdot 158 = 31,6 \text{ г/моль.}$$

1.2. Понятие концентрации и способы выражения концентраций

Концентрация показывает количество вещества, находящееся в единице объема (в г/мл, г/л, мг/м³, моль/л, ммоль/л и др.), если речь идет об анализе растворов или газов. Однако в том случае, когда проводится анализ твердых объектов, то чаще используется *массовая доля*, которая показывает, сколько частей одного компонента приходится на сто (миллион, миллиард) частей анализируемого объекта. В некоторых случаях бывает необходимо проанализировать, сколько вещества содержится на единице площади какой-либо поверхности

(например, г/дм³). Поэтому в более широком плане под концентрацией следует понимать количество определенного компонента, находящегося в стандартизованном количестве анализируемого объекта. Причем понятие «концентрация» не надо путать с *содержанием* – количеством определяемого вещества в объекте в целом.

1.2.1. Молярная концентрация

Молярная концентрация $C(X)$ показывает количество растворенного вещества (моль) в единице объема раствора (л):

$$C(X) = \frac{n(X)}{V_{\text{р-ра}}}, \quad (1.3)$$

где $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л (мл). Численные значения молярной концентрации выражают в моль/л (моль/дм³), ммоль/л, ммоль/мл.

Зная массу вещества и учитывая соотношение (1.1), можно рассчитать молярную концентрацию вещества в растворе по формуле

$$C(X) = \frac{m(X)}{M(X) V_{\text{р-ра}}}. \quad (1.4)$$

Растворы с молярной концентрацией атомов, молекул, ионов называют молярными. Записывают их следующим образом: например для раствора с концентрацией хлороводородной кислоты 0,1 моль/л: $C(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л; 0,1 М раствор HCl (децимолярный раствор HCl); 0,1 М HCl (здесь буква М обозначает «молярный»).

1.2.2. Молярная концентрация эквивалента

Молярная концентрация эквивалента (устаревшее – нормальная концентрация) показывает количество моль эквивалентов растворенного вещества в единице объема (обычно в 1 л) раствора.

Молярную концентрацию эквивалента растворенного вещества можно записать в виде

$$C\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}X\right)}{V_{\text{р-ра}}}, \quad (1.5)$$

где $n\left(\frac{1}{z}X\right)$ – количество моль эквивалентов растворенного вещества.

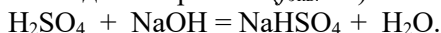
Молярную концентрацию эквивалента вещества можно выразить аналогично уравнению (1.4) через массу растворенного вещества:

$$C\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right) V_{\text{ра}}} . \quad (1.6)$$

Единицы измерения молярной концентрации эквивалента те же, что и у молярной концентрации вещества: моль/л (моль/дм³), ммоль/л, ммоль/мл. Растворы с молярной концентрацией эквивалента иногда называют нормальными (обозначают N, а размерность – буквой н), хотя применение такого наименования в настоящее время ИУРАС не рекомендовано.

Для того чтобы при написании концентрации была достигнута однозначность, при обозначении молярной концентрации эквивалента перед формулой химического вещества следует указывать фактор эквивалентности. Например, при записи $C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 1$ моль/л речь идет об одномолярной концентрации эквивалента серной кислоты, когда в химической реакции принимают участие два протона. Следовательно, под химическим эквивалентом серной кислоты в соответствии с уравнением реакции $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ понимают такую условную частицу, как $\frac{1}{2}$ молекулы H_2SO_4 (фактор эквивалентности $f_{\text{экв.}} = \frac{1}{2}$).

При записи $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л речь идет об одномолярной концентрации серной кислоты или об одномолярной концентрации эквивалента серной кислоты, когда под химическим эквивалентом понимают такую реальную частицу, как молекула H_2SO_4 , что соответствует реакции с участием одного протона ($f_{\text{экв.}} = 1$):



Если фактор эквивалентности равен единице, то молярная концентрация эквивалента равна молярной концентрации вещества.

1.2.3. Массовая концентрация

Массовая концентрация, или титр вещества $T(X)$, показывает, какая масса вещества содержится в единице объема раствора (наиболее часто в 1 мл раствора):

$$T(X) = \frac{m(X)}{V_{\text{ра}}} . \quad (1.7)$$

Основной единицей измерения $T(X)$ является г/мл (в том числе и по умолчанию), но титр может быть выражен и в г/л, мг/мл, мкг/мл или мкг/л.

Заметим, что единица измерения титра раствора (г/мл или г/см³) совпадает с единицей измерения плотности раствора ρ , которая характеризует массу единицы объема раствора:

$$= \frac{m}{V}, \quad (1.8)$$

где m – масса раствора, включающая массу растворителя и растворенных веществ. Массовая же концентрация (титр) характеризует только массу растворенного вещества в единице объема раствора. Таким образом, понятия титра и плотности раствора нетождественны.

Титр по определяемому веществу $T(R/X)$ показывает, какая масса анализируемого вещества $m(X)$ реагирует с 1 мл титранта R :

$$T\left(\frac{R}{X}\right) = \frac{m(X)}{V(R)}. \quad (1.9)$$

Если известна молярная концентрация эквивалента раствора реагента R , то для вычисления титра этого раствора по определяемому веществу используют выражение

$$T\left(\frac{R}{X}\right) = \frac{C\left(\frac{1}{z_R} R\right) M\left(\frac{1}{z_X} X\right)}{1000}. \quad (1.10)$$

Зная $T(R/X)$ и объем (мл) титранта $V(R)$, затраченного на титрование, можно рассчитать массу определяемого вещества в граммах:

$$m(X) = T(R/X) \cdot V(R). \quad (1.11)$$

1.2.4. Доля компонента

Состав раствора или объекта, состоящего из смеси веществ, достаточно часто выражают в виде *доли компонента* от общего количества объекта. *Доля означает отношение числа частей данного компонента к общему числу частей объекта*. Различают массовую, мольную и объемную доли.

Массовая доля (X) показывает отношение массы определяемого вещества в смеси к общей массе смеси:

$$(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{(общ.)}}}. \quad (1.12)$$

Объемная доля (X) показывает отношение объема определяемого вещества в смеси к общему объему смеси:

$$(X) = \frac{V(X)}{V_{(\text{общ.})}}. \quad (1.13)$$

Мольная доля (X) показывает отношение количества определяемого вещества (в моль) в смеси к общему количеству моль в объекте:

$$(X) = \frac{n(X)}{n_{(\text{общ.})}}. \quad (1.14)$$

Наиболее часто массовую (мольную или объемную) долю выражают в *процентах* (%), которые показывают число частей определяемого компонента, приходящихся на сто частей объекта:

$$(X)\% = \frac{m(X)}{m_{(\text{общ.})}} 100\%. \quad (1.15)$$

Если речь идет о растворах, то $m_{(\text{общ.})} = m_{\text{р-ра}}$:

$$(X)\% = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ра}}} 100\%, \quad (1.16)$$

при этом масса раствора равна сумме массы вещества и массы растворителя. Например, 3 % раствор KCl означает, что в 100 г раствора содержится 3 г хлорида калия. Для того чтобы приготовить такой раствор, необходимо растворить 3 г соли KCl в 97 г (мл) воды (заметим, что плотность воды равна 1,0 г/мл, поэтому 97 г = 97 мл), при этом объем образующегося раствора, как правило, не равен 100 мл.

При оценке очень малых концентраций, выраженных в долях, удобно использовать *ppt* (*промилле*, ‰) – число частей компонента на тысячу, *ppm* – число частей на миллион (*пропромилле*) или *ppb* – на миллиард частей объекта. Указанные единицы получают в результате умножения значения долей на соответствующие коэффициенты: % – на 100, *ppt* – на 10^3 , *ppm* – на 10^6 , *ppb* – на 10^9 .

1.2.5. Пересчет одной концентрации в другую

Достаточно часто при проведении аналитических расчетов возникает необходимость перевести одну концентрацию раствора в другую. Формулы для пересчета нетрудно вывести, опираясь на закон сохранения материи. С этой целью необходимо выразить и приравнять количество вещества в растворе, выраженное через две различные концентрации.

Полученные таким способом формулы перехода от одной концентрации раствора к другой представлены ниже.

Взаимосвязь *молярной концентрации вещества X* и *молярной концентрации эквивалента вещества* отражает формула

$$C(X) = \frac{1}{z} C\left(\frac{1}{z}X\right) \text{ или } C\left(\frac{1}{z}X\right) = z C(X). \quad (1.17)$$

Переход *от массовой концентрации (титра) к молярной концентрации раствора или к молярной концентрации эквивалента* можно осуществить с применением следующих выражений:

$$C(X) = \frac{T(X) 10^3}{M(X)}, \quad (1.18)$$

$$C\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{T(X) 10^3}{M\left(\frac{1}{z}X\right)}. \quad (1.19)$$

Пересчет *массовой доли, выраженной в процентах, в молярную концентрацию раствора или в молярную концентрацию эквивалента* можно провести по формулам

$$C(X) = \frac{10}{M(X)} (X), \quad (1.20)$$

$$C\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{10}{M\left(\frac{1}{z}X\right)} (X). \quad (1.21)$$

Переход *от массовой доли, выраженной в процентах, к массовой концентрации (титру) раствора* можно провести с помощью следующей формулы:

$$T(X) = \frac{(X)}{100}. \quad (1.22)$$

С целью проведения расчетов по формулам (1.20)–(1.22) необходимо использовать значения ρ , соответствующие заданным величинам $(X) \%$, которые можно найти в справочниках в таблицах «Плотности и концентрации растворов...».

Если массовая доля вещества в растворе менее 1 %, то при расчетах плотность раствора можно принять равной 1,000 г/см³ (плотность дистиллированной воды при нормальных условиях).

1.3. Основы титриметрического метода анализа

1.3.1. Сущность титриметрии

В основе титриметрического метода анализа, как и любого химического метода, лежит протекание химической реакции



где X – определяемый компонент; R – реагент; P – продукты реакции; z_1 , z_2 , z_3 – стехиометрические коэффициенты.

Для того чтобы можно было использовать химические реакции в титриметрическом анализе, они должны отвечать определенным требованиям. Реакции должны протекать:

- 1) стехиометрично, т. е. в соответствии с уравнением химической реакции;
- 2) быстро;
- 3) количественно, т. е. химическое равновесие должно быть смещено в сторону образования продуктов реакции (выход продукта реакции должен составлять не менее 99,9 %);
- 4) точка эквивалентности должна фиксироваться надежным, простым и быстрым способом (наиболее часто с помощью соответствующих индикаторов).

Перечисленным требованиям отвечают химические реакции следующих типов:

- 1) кислотно-основного взаимодействия (нейтрализации);
- 2) окислительно-восстановительные;
- 3) комплексообразования;
- 4) осаждения.

Титриметрический метод анализа (титриметрия) основан на измерении объема реагента известной концентрации (титранта), пошедшего на реакцию с определяемым веществом.

Процесс постепенного прибавления титранта (из бюретки по каплям) к раствору определяемого вещества называется *титрованием*. Титрование продолжают до достижения *точки эквивалентности*, т. е. такой точки, в которой количество титранта химически эквивалентно количеству определяемого вещества (нет избытка ни определяемого вещества, ни титранта). В этой точке выполняется *закон эквивалентов или эквивалентных соотношений*, который можно выразить в следующей форме:

$$n\left(\frac{1}{z_1} R\right) = n\left(\frac{1}{z_2} X\right). \quad (1.23)$$

В точке эквивалентности степень оттитровывания равна единице (100 %).

Степень оттитровывания τ – это отношение количества моль эквивалентов добавленного титранта к количеству моль эквивалентов определяемого вещества:

$$\tau = \frac{n\left(\frac{1}{z_1} R\right)}{n\left(\frac{1}{z_2} X\right)} = \frac{C\left(\frac{1}{z_1} R\right) V(R)}{C\left(\frac{1}{z_2} X\right) V(X)}. \quad (1.24)$$

До точки эквивалентности (когда $\tau < 1$) в растворе практически отсутствует титрант, а после точки эквивалентности (при $\tau > 1$) – определяемое вещество. Состояние равновесия, устанавливающееся в растворе после добавления каждой порции титранта, до достижения точки эквивалентности описывается свойствами системы титруемого вещества, после точки эквивалентности (в области избытка титрующего вещества) – свойствами системы титранта. Такая смена систем равновесий в точке эквивалентности обуславливает резкое изменение свойств системы (рН, рМ, потенциала (E) и др.).

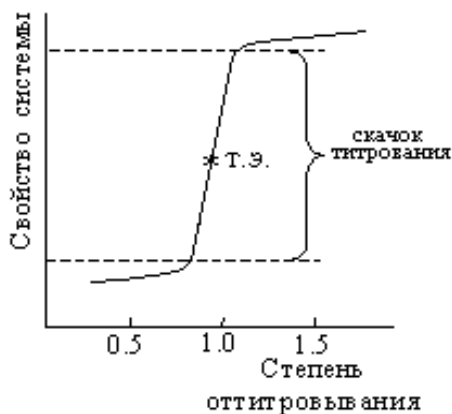


Рис. 1.1. Общий вид кривой титрования

Резкое изменение изучаемого свойства системы вблизи точки эквивалентности при изменении степени оттитровывания в интервале от 0,999 до 1,001 (от 0,99 до 1,01) называют *скачком титрования*. Наглядно этот скачок виден на кривой титрования, которая представляет собой графическое изображение процесса титрования на рис. 1.1. Величина скачка зависит в основном от свойств системы «определяемое вещество – титрант».

1.3.2. Определение точки эквивалентности в процессе титрования

Точку эквивалентности в процессе титрования можно определить различными способами:

1) по изменению окраски растворов в случае использования окрашенных веществ (титранта или определяемого вещества). Например, в перманганатометрии – по появлению розовой окраски титруемого раствора за счет избытка титранта (KMnO_4). Такой способ установления точки эквивалентности называется безындикаторным;

2) с применением физико-химических методов;

3) с использованием индикаторов.

Индикаторы – это вещества, которые резко реагируют на изменение концентрации определяемого компонента или титранта вблизи точки эквивалентности. При этом они переходят в другую равновесную форму, изменяя окраску, люминесцируя или образуя осадок. Точка при титровании, в которой наблюдается резкое изменение окраски индикатора и заканчивается титрование, называется конечной точкой титрования (КТТ).

Обычно индикаторы по своей природе идентичны либо определяемому веществу, либо титранту. Действие индикатора основано на смещении равновесия:



где X – продукт превращения индикатора, отражающий специфику реакции, в которой он участвует (табл. 1.1); Ind_1 , Ind_2 – две сопряженные формы индикатора. Индикатор характеризуют интервалом перехода окраски pX и показателем титрования pT . pX – это интервал pH (кислотно-основные индикаторы), интервал потенциала (редокс-индикаторы) либо интервал pMe (металл-индикаторы), в котором индикатор меняет окраску. pX зависит от природы самого индикатора.

Таблица 1.1

Типы индикаторов

Метод титрования	Тип индикатора	Примеры индикаторов
Кислотно-основное титрование	pH- индикаторы	Метиловый оранжевый, фенолфталеин
Окислительно-восстановительное титрование	Редокс-индикаторы	Дифениламин, ферроин
Комплексонометрическое титрование	Металл-индикаторы	Эриохром черный Т (ЭХЧТ), мурексид

В интервале перехода окраски индикатора указывают две цифры, при которых отчетливо видна окраска формы Ind_1 и формы Ind_2 (табл. 1.2). Показатель титрования pT – это свойство системы (величина pH, потенциала или pMe), при достижении которого происходит резкое изменение окраски используемого индикатора и титрование заканчивается (достигается конечная точка титрования).

Свойства некоторых кислотно-основных индикаторов представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Свойства некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	$pX = pH$	pT	Изменение окраски	
			Кислотная форма	Основная форма
Метиловый оранжевый	3,1–4,4	3,7	Красная	Желтая
Метиловый красный	4,4–6,3	5,2	Красная	Желтая
Фенолфталеин	8,0–9,6	9,0	Бесцветная	Красная

С целью правильного выбора индикатора при титровании необходимо обеспечить, чтобы интервал перехода окраски индикатора или хотя бы его часть совпадали со скачком на кривой титрования изучаемой системы. Оптимальный случай, когда показатель титрования индикатора pT совпадает со значением изучаемого свойства в точке эквивалентности (см. рис. 1.1). Чаще всего изменение цвета индикатора происходит не точно в точке эквивалентности. Это вызывает систематическую (индикаторную) погрешность.

1.3.3. Расчеты в титриметрическом анализе

Проведение расчетов по результатам титриметрического анализа основано на использовании принципа эквивалентности, согласно которому вещества вступают в реакции друг с другом в эквивалентных количествах, т. е. реализуется равенство (1.23).

Так как количество эквивалентов вещества можно выразить через молярную концентрацию эквивалента, то при использовании соотношения (1.5) выражение (1.23) можно преобразовать в формулу, называемую *основным уравнением титриметрии*:

$$C\left(\frac{1}{z_1}R\right) V(R) = C\left(\frac{1}{z_2}X\right) V(X). \quad (1.25)$$

Зная молярную концентрацию титранта $C\left(\frac{1}{z_1}R\right)$ и объем раствора $V(X)$ (в мл), взятого для анализа, определив в результате титрования объем титранта $V(R)$ (в мл), пошедший на реакцию с определяемым веществом, можно вычислить молярную концентрацию эквивалента определяемого вещества в анализируемом растворе:

$$C\left(\frac{1}{z_2}X\right) = \frac{C\left(\frac{1}{z_1}R\right) V(R)}{V(X)}. \quad (1.26)$$

Закон эквивалентов (1.23) можно выразить и через массу определяемого вещества:

$$\frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z_2}X\right)} = C\left(\frac{1}{z_1}R\right) V(R) 10^{-3}, \quad (1.27)$$

где $V(R)$ – объем титранта, пошедший на реакцию с определяемым веществом (мл); 10^{-3} – коэффициент пересчета мл в л.

Решив (1.27) относительно $m(X)$, получим *вторую основную расчетную формулу титриметрии*:

$$m(X) = C\left(\frac{1}{z_1}R\right) V(R) M\left(\frac{1}{z_2}X\right) 10^{-3}, \quad (1.28)$$

которую используют для вычисления массы определяемого вещества (в граммах) в объеме раствора, взятом для анализа.

1.3.4. Методы выполнения титриметрических определений

Титриметрический анализ можно провести двумя методами: методом отдельных навесок и методом пипетирования.

Метод отдельных навесок. На аналитических весах берут 5–6 навесок определяемого вещества X, каждую из которых растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, и полученные растворы титруют раствором титранта. Концентрацию или массу анализируемого вещества для каждой отдельной навески рассчитывают по формулам (1.26) или (1.28). Из среднего арифметического всех полученных значений находят содержание анализируемого вещества и рассчитывают погрешность определения.

Метод пипетирования (метод аликвот). Метод пипетирования заключается в том, что на титрование отбирают пипеткой только часть анализируемого раствора – его аликвоту $V_{ал}$ (мл). Навеску анализируемого вещества растворяют в мерной колбе объемом $V_{м.к.}$ (мл). Массу навески рассчитывают таким образом, чтобы она была в $V_{м.к.}/V_{ал}$ раз больше, чем масса определяемого вещества, необходимая для отдельного титрования. Следовательно, при расчете массы по результатам титрования необходимо учесть это соотношение, и формула (1.28) приобретает следующий вид:

$$m(X) = C \left(\frac{1}{z_1} R \right) V(R) M \left(\frac{1}{z_2} X \right) \frac{V_{м.к.}}{V_{ал.}} 10^{-3}. \quad (1.29)$$

По сравнению с методом отдельных навесок в методе пипетирования существует вероятность появления дополнительных погрешностей, возникающих в результате применения мерной посуды (пипетки и мерной колбы). Кроме того, недостаточная квалификация или невнимательность оператора при единственном взвешивании определяемого вещества, как и неправильная установка весов или отсутствие их поверки, может привести к неверным результатам за счет появления систематической составляющей погрешности. Однако ввиду большей длительности и трудоемкости определения по методу отдельных навесок на практике чаще используют метод пипетирования.

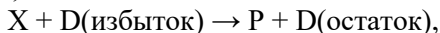
1.3.5. Приемы титрования

Экспериментально процесс титрования осуществляют с применением различных приемов: прямого, обратного титрования или титрования по заместителю.

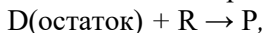
Прямое титрование. Основано на непосредственном взаимодействии определяемого вещества (X) и титранта (R). Массу анализируемого вещества находят по формуле (1.28) или (1.29).

Титрование по остатку (обратное титрование). Проводят, когда прямое титрование невозможно. В этом случае выбирают вспомогательный реагент (вещество D), который способен взаимодействовать и с определяемым веществом X и с титрантом R. Обычно, когда концентрация вспомогательного реагента неизвестна, титрование проводят в две стадии (титруют раствор D в присутствии определяемого вещества и без него):

1-я стадия – к определяемому веществу добавляют вспомогательный реагент D, взятый в избытке:

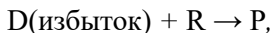


оттитровывают остаток вспомогательного реагента титрантом R:



измеряют соответствующий объем титранта $V_1(R)$.

2-я стадия – титруют то же количество вспомогательного реагента D, которое было взято на первой стадии, но без добавления определяемого вещества:



измеряют объем титранта $V_2(R)$.

Вычисление массы определяемого вещества проводят по формулам, аналогичным (1.28) или (1.29), где вместо объема титранта, вступившего в реакцию с определяемым веществом, используют разницу объемов, найденных на второй и первой стадиях определения:

$$m(X) = C\left(\frac{1}{z_R} R\right) [V_2(R) - V_1(R)] M\left(\frac{1}{z_X} X\right) 10^{-3} \quad (1.30)$$

или
$$m(X) = C\left(\frac{1}{z_R} R\right) [V_2(R) - V_1(R)] M\left(\frac{1}{z_X} X\right) 10^{-3} \frac{V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}}} \quad (1.31)$$

Если концентрация вспомогательного вещества известна, то титрование проводят только по первой стадии, а расчеты ведут по формулам

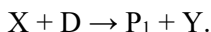
$$m(X) = C\left(\frac{1}{z_D}D\right) V(D) - C\left(\frac{1}{z_R}R\right) V_1(R) - M\left(\frac{1}{z_X}X\right) 10^{-3} \text{ или} \quad (1.32)$$

$$m(X) = C\left(\frac{1}{z_D}D\right) V(D) - C\left(\frac{1}{z_R}R\right) V_1(R) - M\left(\frac{1}{z_X}X\right) 10^{-3} \frac{V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}}}, \quad (1.33)$$

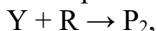
где $C\left(\frac{1}{z_D}D\right)$ – молярная концентрация эквивалента вспомогательного

реагента (моль/л); $V(D)$ – объем вспомогательного реагента, взятый для анализа (мл); $V_1(R)$ – объем титранта, пошедший на титрование остатка вспомогательного реагента (мл).

Титрование по заместителю. Применяют, когда нет подходящей реакции или индикатора для прямого титрования. В этом случае к определяемому веществу X добавляют вспомогательный реагент D , с которым определяемое вещество образует эквивалентное количество нового соединения, называемого заместителем Y :



Образовавшийся заместитель оттитровывают раствором титранта:



где P_1 и P_2 – продукты химических реакций. Измеряют объем титранта, вступившего в реакцию с заместителем $V(R)$.

Поскольку выполняется закон эквивалентных соотношений

$$n\left(\frac{1}{z_X}X\right) = n\left(\frac{1}{z_Y}Y\right) = n\left(\frac{1}{z_R}R\right), \text{ то массу анализируемого вещества рас-}$$

считывают, как и в методе прямого титрования, по формулам (1.28) или (1.29).

1.4. Способы приготовления титрантов (растворов с точно известной концентрацией)

Приготовить растворы заданной концентрации с целью применения их в качестве титрантов можно несколькими способами.

Раствор требуемой концентрации можно получить с помощью растворения навески вещества (массы вещества, взвешенной с необходимой точностью) в определенном объеме раствора или растворителя. Для приготовления растворов молярной концентрации, молярной концентрации эквивалента или массовой концентрации (титра) используют мерные колбы на 10,00; 25,00; 50,0; 100,0; 200; 250; 500;

1000 и 2000 мл, в которых растворяют необходимую рассчитанную массу вещества, взятую, как правило, на аналитических весах с погрешностью, не превышающей $0,1 \div 1,0$ % (отн.), что обеспечивает соответствующую точность приготовления растворов. Поскольку мерные колбы другой емкости не встречаются, то приготовить на практике, например, 170 мл раствора определенной концентрации с высокой точностью невозможно. Можно либо теоретически рассчитать требуемую навеску, либо по навеске приготовить раствор приблизительной концентрации с использованием менее точной мерной посуды (стаканов, цилиндров), или приготовить больший объем раствора требуемой концентрации в мерной колбе (с проведением соответствующих расчетов необходимой массы вещества).

При использовании такого варианта приготовления титрантов требуется химическое соединение высокой степени чистоты, называемое *первичным стандартом*. Вещество, которое может рассматриваться как хороший первичный стандарт, должно удовлетворять ряду важнейших требований:

1) быть химически чистым (содержание примесей не должно превышать 0,05 %);

2) быть устойчивым и сохраняться без изменений как на воздухе, так и в растворе (т. е. вещество не должно быть гигроскопичным, окисляться, взаимодействовать с диоксидом углерода, терять кристаллическую воду);

3) быть легкодоступным;

4) иметь достаточно высокую молярную массу эквивалента (поскольку относительная погрешность взвешивания будет уменьшаться с увеличением навески вещества).

Соответственно приготовленный по навеске первичного стандартного вещества в определенном объеме раствор называют *первичным стандартным раствором*.

Другой способ приготовления раствора с определенной заданной концентрацией состоит в разбавлении раствора, имеющего более высокую известную концентрацию. Для расчетов в данном случае можно воспользоваться формулой разбавления, которая выражает закон сохранения материи (количество вещества в растворе, как и его масса, до разбавления и после разбавления остаются неизменными):

$$C_1 V_1 = C_2 V_2, \quad (1.34)$$

где C_1 и V_1 – концентрация и объем раствора до разбавления, а C_2 и V_2 – после разбавления раствора соответственно. Понятно, что C_1 и C_2 должны иметь одну и ту же размерность, причем концентрация может быть молярной, молярной концентрацией эквивалента или массовой концентрацией. Использование данной формулы для концентрации, выраженной в массовых долях (процентах), имеет ограничения: при разбавлении плотность раствора должна изменяться незначительно, чтобы изменением ρ можно было пренебречь.

Третий способ приготовления растворов точной концентрации связан с использованием фиксаналов. Фиксаналы представляют собой запаянные стеклянные ампулы, содержащие определенную массу вещества. Для приготовления раствора ампулу фиксанала предварительно тщательно моют, затем разбивают с помощью пробивного устройства над воронкой и ее содержимое смывают растворителем (дистиллированной водой) в мерную колбу объемом 1,00 л. Концентрация полученного раствора указывается на ампуле (наиболее часто так готовятся растворы с концентрацией 0,1000 моль/л, предназначенные для титриметрии).

В том случае, если ни один из перечисленных способов приготовления растворов точной концентрации не может быть осуществлен, то готовят раствор приблизительной концентрации и устанавливают его точную концентрацию (стандартизируют) с помощью первичного стандартного раствора или установочного вещества, которое также относится к первичным стандартам. Полученные таким способом титранты называют вторичными стандартными растворами.

1.4.1. Приготовление стандартных растворов, применяемых в методе кислотно-основного титрования

В качестве титрантов в методе кислотно-основного титрования используют растворы сильных кислот и оснований с точной известной концентрацией, наиболее часто – растворы хлороводородной кислоты и едкого натра децимолярной концентрации ($\sim 0,1$ моль/л).

Приготовление стандартного раствора хлороводородной кислоты. Как правило, в химическую лабораторию хлороводородная (соляная) кислота поступает в 20- или 30-литровых сосудах, на этикетке которых написана марка реактива (х.ч. или ч.д.а.) и его концентрация («концентрированная»). С целью приготовления децимолярного раствора HCl предварительно проводят определение плотности (ρ) покупного реактива с помощью ареометра (денсиметра): в чи-

стый сухой цилиндр на 250 мл заливают концентрированную хлороводородную кислоту, выдержанную при определенной температуре (20 °C), и опускают ареометр. После того как ареометр установится на определенном уровне, проводят измерение плотности раствора по положению мениска жидкости (с точностью до третьего знака после запятой). Далее по справочнику в таблице «Плотности и концентрации растворов кислот и щелочей» находят молярную концентрацию концентрированной HCl (C_1) и рассчитывают ее объем (V_1), необходимый для приготовления требуемого объема (V_2) стандартного раствора с концентрацией 0,1 моль/л (C_2) по формуле разбавления (1.34). Рассчитанный объем концентрированной кислоты отмеряют соответствующим цилиндром и вливают ее в емкость с дистиллированной водой. Полученный раствор доводят дистиллированной водой до требуемого объема при постоянном перемешивании. Поскольку хлороводородная кислота достаточно летуча, то даже при самом тщательном выполнении операций нельзя гарантировать приготовление раствора децимолярной концентрации с точностью до четырех значащих цифр, поэтому полученный раствор подвергают процедуре установления точной концентрации раствора.

Наиболее часто в качестве установочных веществ при стандартизации раствора хлороводородной кислоты используют безводный карбонат натрия или десятиводный тетраборат натрия. Процедуру стандартизации можно осуществить как методом отдельных навесок, так и методом пипетирования.

Алгоритм стандартизации раствора HCl по установочным веществам:

а) рассчитывают по уравнению (1.28) или (1.29) массу навески установочного вещества $m(X)$, принимая $V(R) = V(HCl)$ в интервале от 10,00 до 20,00 мл;

б) взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г навеску установочного вещества;

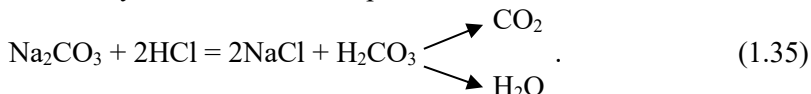
в) растворяют навеску установочного вещества в 20–25 мл дистиллированной воды (при использовании метода пипетирования навеску количественно переносят в мерную колбу, например, на 200,0 мл, доводят раствор до метки дистиллированной водой, отбирают аликвоту, например, 20,00 мл), вносят 2–3 капли индикатора;

г) титруют приготовленным раствором HCl до изменения окраски индикатора;

д) измеряют объем хлороводородной кислоты, пошедший на титрование;

е) по формулам (1.28) или (1.29), преобразовав их относительно $C(\text{HCl})$, вычисляют концентрацию хлороводородной кислоты с точностью до четырех значащих цифр (см. п. 1.5.3). Определение концентрации раствора проводят не менее трех раз. Полученные значения обрабатывают и представляют в стандартизованном виде в соответствии с п. 1.5.2.

Концентрацию хлороводородной кислоты по карбонату натрия устанавливают по индикатору метиловому оранжевому, при этом протекает следующая химическая реакция:



Поскольку в реакции принимают участие два протона (в молекуле карбоната натрия два иона натрия замещаются на два протона), то под эквивалентом установочного вещества следует понимать $\frac{1}{2}$ от молекулы Na_2CO_3 . Поэтому молярная масса эквивалента карбоната натрия равна $\frac{1}{2}$ молярной массы Na_2CO_3 (53,00 г/моль).

При определении концентрации хлороводородной кислоты по 10-водному тетраборату натрия в качестве индикатора можно использовать метиловый оранжевый или метиловый красный, при этом протекает следующая химическая реакция:



В реакции принимают участие два протона, следовательно, молярная масса эквивалента 10-водного тетрабората натрия равна $\frac{1}{2}$ молярной массы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (190,7 г/моль). Поскольку тетраборат натрия плохо растворяется в воде, то при использовании метода пипетирования растворение его проводят в горячей воде, затем раствор остужают до комнатной температуры, доводят в мерной колбе дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Приготовление стандартного раствора гидроксида натрия (едкого натра). Гидроксид натрия представляет собой белое твердое и очень гигроскопичное вещество, которое легко расплывается на

воздухе, поглощая из него атмосферную воду и углекислый газ, поэтому приготовить раствор гидроксида натрия точной известной концентрации по навеске не представляется возможным.

Изначально готовят раствор гидроксида натрия с приблизительной концентрацией 0,1 моль/л путем разбавления дистиллированной водой рассчитанной массы твердого NaOH в определенном объеме, который далее стандартизируют. В качестве установочных веществ для растворов сильных оснований наиболее часто используют щавелевую кислоту ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или бифталат калия ($\text{KOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$). Алгоритм стандартизации растворов сильных оснований по установочным веществам аналогичен описанному выше алгоритму стандартизации раствора HCl.

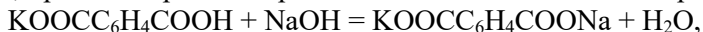
Приготовленным раствором гидроксида натрия, концентрацию которого необходимо установить, титруют раствор установочного вещества, полученный путем растворения рассчитанной навески в дистиллированной воде.

Концентрацию раствора NaOH по щавелевой кислоте устанавливают по индикатору фенолфталеину или тимоловому голубому, при этом протекает следующая химическая реакция:



В реакции принимают участие два протона, которые приходятся на одну молекулу щавелевой кислоты, поэтому молярная масса эквивалента $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равна $\frac{1}{2}$ ее молярной массы (63,03 г/моль).

При установлении концентрации раствора NaOH по бифталату калия используют те же индикаторы – фенолфталеин или тимоловый голубой, при этом протекает реакция с замещением одного протона:



в соответствии с которой фактор эквивалентности бифталата калия равен единице, а молярная масса эквивалента $\text{KOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ равна молярной массе соли (204,2 г/моль).

Установить точную концентрацию раствора гидроксида натрия можно и с помощью титрованного раствора хлороводородной кислоты. Наиболее часто точку эквивалентности устанавливают по метиловому оранжевому. Какой из растворов используют в качестве титранта, в данном случае принципиального значения не имеет (можно титровать раствор HCl раствором NaOH, и наоборот). Концентрацию раствора гидроксида натрия вычисляют по формуле (1.26), где $X = \text{NaOH}$, а $R = \text{HCl}$. Однако метод установления концентрации рас-

твора гидроксида натрия с помощью титрованного раствора хлороводородной кислоты по сравнению с предыдущими вариантами считается менее точным, поскольку на погрешности, связанные с процедурой стандартизации раствора NaOH, накладываются погрешности, допущенные при установлении точной концентрации раствора хлороводородной кислоты.

Первичный стандартный раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1000 моль/л можно приготовить и путем растворения фиксанала NaOH в мерной колбе на 1,000 л. Полученный из фиксанала раствор не требует стандартизации.

Следует заметить, что все процедуры приготовления растворов (как самого титранта, так и установочных веществ), используемых при стандартизации раствора гидроксида натрия, готовят на свежeproкипяченной дистиллированной воде, чтобы предотвратить негативное влияние углекислого газа, который может реагировать с гидроксидом натрия, изменяя его концентрацию. С другой стороны, в растворах установочных веществ CO₂ образует угольную кислоту, которая наряду со щавелевой кислотой или бифталатом калия тоже может вступать в химическую реакцию с NaOH при проведении процедуры стандартизации титранта.

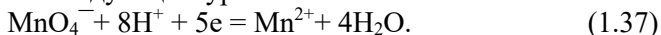
Стандартизованный раствор гидроксида натрия при хранении защищают от влияния атмосферного углекислого газа с помощью трубок с натронной известью (смесью твердых NaOH и Ca(OH)₂).

1.4.2. Приготовление стандартных растворов, применяемых в методе окислительно-восстановительного титрования

В методах окислительно-восстановительного титрования (ОВТ) в качестве титрантов используются растворы сильных окислителей или сильных восстановителей. Так как растворы восстановителей менее устойчивы по сравнению с растворами окислителей, то их используют в качестве титрантов реже. Наиболее часто в аналитической практике находит применение метод перманганатометрии (титрант – раствор KMnO₄) и йодометрии (титранты – растворы J₂, Na₂S₂O₃).

Приготовление стандартного раствора перманганата калия.
Как правило, перманганатометрическое титрование проводят в кислой среде, поскольку в этих условиях KMnO₄ является более сильным окислителем: стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы $E^{\circ}_{\text{MnO}_4 / \text{Mn}^{2+}}$ равен 1,51 В.

В кислой среде перманганат калия реагирует с восстановителями в соответствии со следующим уравнением:



Для подкисления раствора применяют серную кислоту, которая не окисляется KMnO_4 . В процессе протекания этой реакции образуются ионы Mn^{2+} , не имеющие окраски, в то время как раствор титранта KMnO_4 окрашен в интенсивно-фиолетовый цвет, это обстоятельство позволяет проводить перманганатометрическое титрование без применения индикаторов.

Поскольку в полуреакции (1.37) на один перманганат-ион приходится 5 электронов, то фактор эквивалентности KMnO_4 $f = \frac{1}{z} = \frac{1}{5}$, следовательно, молярная масса эквивалента перманганата калия будет равна

$$M\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = \frac{1}{5} M(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} 158,06 = 31,61 \text{ г/моль}.$$

Стандартный раствор KMnO_4 с 0,1-молярной концентрацией эквивалента готовят путем растворения навески химически чистого препарата в требуемом объеме дистиллированной воды $V(\text{KMnO}_4)$.

Необходимую массу навески рассчитывают по формуле

$$m(\text{KMnO}_4) = C\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) \cdot 10^{-3} \text{ (г)}. \quad (1.38)$$

Свежеприготовленный раствор KMnO_4 непригоден для использования в качестве титранта, поскольку его концентрация со временем при стоянии будет изменяться в результате взаимодействия перманганата калия с примесями, присутствующими в растворе. Поэтому приготовленный раствор выдерживают в течение 7–10 дней, отфильтровывают образовавшийся диоксид марганца и определяют точную концентрацию раствора с помощью установочного вещества. В качестве установочного вещества наиболее часто используют щавелевую кислоту или ее соли – оксалаты. Окисление щавелевой кислоты (как и оксалатов) протекает в соответствии с уравнением реакции



из которого следует, что под эквивалентом установочного вещества следует понимать $\frac{1}{2}$ молекулы щавелевой кислоты или оксалата аммония. Поскольку в качестве установочного вещества используют

свежеперекристаллизованную щавелевую кислоту, то в ее состав входят две молекулы воды, а в составе кристаллогидрата оксалата аммония содержится одна молекула воды соответственно:

$$M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) = 63,02 \text{ г/моль}, \quad M\left(\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\right) = 71,06 \text{ г/моль}.$$

Оксалат аммония обладает рядом преимуществ: он хорошо кристаллизуется, отвечает определенному химическому составу, не изменяющемуся при хранении, свежеперекристаллизованный оксалат аммония не содержит посторонних примесей, относительно легко растворяется в воде, не подвергается действию CO_2 и O_2 воздуха, поэтому при стандартизации раствора KMnO_4 предпочтение отдается оксалату аммония. Процедуру стандартизации раствора перманганата калия можно осуществить как методом отдельных навесок, так и методом пипетирования.

Алгоритм стандартизации раствора KMnO_4 по установочным веществам аналогичен алгоритму стандартизации раствора HCl :

1) рассчитывают по уравнению (1.28) или (1.29) массу навески установочного вещества $m(X)$, принимая $V(R) = V(\text{KMnO}_4)$ в интервале от 10,00 до 20,00 мл;

2) взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г навеску установочного вещества;

3) растворяют навеску установочного вещества в 20–25 мл дистиллированной воды (при использовании метода пипетирования навеску количественно переносят в мерную колбу, например на 200,0 мл, доводят раствор до метки дистиллированной водой, отбирают в колбу для титрования аликвоту раствора, например 20,00 мл);

4) добавляют в колбу для титрования не менее 5 мл раствора H_2SO_4 (1:4) и нагревают на водяной бане до температуры 70–80 °С;

5) титруют приготовленным раствором KMnO_4 до появления устойчивой в течение 20 с бледно-розовой окраски, обусловленной появлением в растворе первой избыточной капли титранта;

6) измеряют объем раствора перманганата калия, пошедший на титрование;

7) по формулам (1.28) или (1.29), преобразовав их относительно $C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)$, вычисляют молярную концентрацию эквивалента пер-

манганата калия в приготовленном титранте с точностью до 4 значащих цифр (см. п. 1.5.3). Определение концентрации раствора проводят

не менее трех раз. Полученные значения обрабатывают и представляют в стандартизованном виде в соответствии с п. 1.5.2.

Приготовление стандартного раствора йода. Кристаллический йод малорастворим в воде (в 100 г воды растворяется 0,028 г йода), поэтому его растворяют в растворе йодида калия, при этом образуются ионы $[I_3]^-$: $I_2 + I^- \leftrightarrow [I_3]^-$. Такой раствор и применяют в качестве стандартного раствора в йодометрии. Практически нормальные окислительно-восстановительные потенциалы пар $I_2/2I^-$ и $[I_3]^-/3I^-$ равны и составляют $\sim 0,54$ В. Йод окисляет все восстановители ($S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , S^{2-} , CN^- , SCN^- , $HCHO$, N_2H_4 , AsO_3^{3-} , Cr^{2+} и др.), окислительно-восстановительный потенциал систем которых меньше 0,54 В, при этом происходит восстановление йода:



В соответствии с уравнением (1.40) фактор эквивалентности йода равен $\frac{1}{2}$.

Вследствие летучести йода наиболее часто готовят его раствор приблизительной концентрации, которую впоследствии устанавливают точно по стандартному раствору тиосульфата натрия. Техника приготовления раствора йода, например раствора 0,05 молярной концентрации эквивалента объемом 1,00 л, состоит из ряда операций, осуществляемых в следующей последовательности:

1) рассчитывают необходимую навеску йода по формуле

$$m(I_2) = C\left(\frac{1}{2} I_2\right) \cdot V(I_2) \cdot M\left(\frac{1}{2} I_2\right) \cdot 10^{-3} = 0,05 \cdot 1 \cdot 126,9 \approx 6,4, \text{ г}; \quad (1.41)$$

2) в стакан на 200 мл насыпают 5–10 г кристаллического йодида калия, взвешенного на технических весах, приливают 10–20 мл дистиллированной воды;

3) на технических весах в бюксе взвешивают 6,5–7,0 г кристаллического йода, который высыпают в стакан с раствором KI;

4) полученный раствор аккуратно перемешивают круговыми движениями, если йод полностью не растворится, то добавляют небольшое количество йодида калия;

5) раствор с помощью воронки переносят в мерную колбу на 1,00 л, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Далее устанавливают точную концентрацию приготовленного раствора йода по стандартному раствору тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$) с применением крахмала в качестве специфического индикатора на йод.

Алгоритм проведения процедуры стандартизации достаточно прост:

1) в коническую колбу для титрования отбирают пипеткой 25,00 мл стандартного раствора тиосульфата натрия $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ с известной молярной концентрацией эквивалента $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$;

2) бюретку дважды промывают и заполняют приготовленным раствором йода;

3) титруют раствор тиосульфата натрия раствором йода в присутствии крахмала до появления синей окраски, не обесцвечивающейся в течение 30 с;

4) измеряют объем йода $V(\text{I}_2)$, пошедший на титрование, и проводят вычисление молярной концентрации эквивалента йода $C(\frac{1}{2} \text{I}_2)$

по основной расчетной формуле титриметрии (1.25) с точностью до четырех значащих цифр (см. п. 1.5.3):

$$C(\frac{1}{2} \text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Определение концентрации раствора проводят не менее трех раз. Полученные значения обрабатывают и представляют в стандартизованном виде в соответствии с п. 1.5.2.

Следует отметить, что титрование йода или йодом в щелочной среде при $\text{pH} \geq 9$ недопустимо, поскольку в растворе протекает реакция диспропорционирования йода: $\text{I}_2 + 2\text{NaOH} \leftrightarrow \text{NaI} + \text{NaIO} + \text{H}_2\text{O}$, в результате чего невозможно установить точку эквивалентности, а следовательно, и титрование проводить бессмысленно.

Стандартизованный раствор йода хранят в лабораторном шкафу в бутылках из темного стекла с притертыми крышками. В этих условиях раствор йода относительно устойчив в течение нескольких недель.

Приготовление стандартного раствора тиосульфата натрия.

Тиосульфат натрия в твердом виде кристаллизуется с пятью молекулами воды ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), однако он способен легко терять кристаллизационную воду, поэтому приготовить стандартный раствор тиосульфата натрия по точной навеске достаточно сложно. Обычно готовят раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с приблизительной молярной концентрацией эквивалента, равной 0,1 или 0,05 моль/л, а затем проводят стандартизацию раствора тиосульфата натрия по установочному веществу – дихромату калия (методом титрования по заместителю).

В методе йодометрии тиосульфат натрия выступает в качестве восстановителя (нормальный окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ равен +0,09 В). Реакция окисления $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

протекает в соответствии со схемой: $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2e = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. В данной реакции на два иона тиосульфата приходится два электрона, поэтому фактор эквивалентности $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ равен 1, соответственно молярная масса эквивалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ будет равна его молярной массе, т. е. 248,2 г/моль.

Техника приготовления раствора тиосульфата натрия, например раствора 0,05 молярной концентрации эквивалента объемом 1,00 л, состоит, как и в предыдущем случае, из последовательности следующих операций:

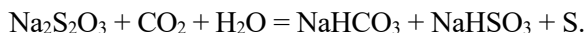
1) рассчитывают необходимую навеску $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по формуле

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot 10^{-3} =$$
$$= 0,05 \cdot 1 \cdot 248,2 \approx 12,4 \text{ (г)}. \quad (1.42)$$

2) на технических весах взвешивают 12,4 г кристаллогидрата тиосульфата натрия;

3) навеску растворяют в 1 л свежeproкипяченной и охлажденной до комнатной температуры дистиллированной воды, добавляют в раствор около 0,1 г карбоната натрия и перемешивают.

Дистиллированную воду кипятят для удаления CO_2 , чтобы предотвратить изменение концентрации тиосульфата натрия, взаимодействующего с угольной кислотой по реакции

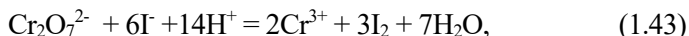


Карбонат натрия добавляют в стандартный раствор тиосульфата натрия для связывания CO_2 , попадающего в раствор при его приготовлении: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$. Приготовленный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ выдерживают в течение двух дней. Концентрация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в течение этого времени будет изменяться не только под влиянием растворенного углекислого газа, но и кислорода воздуха в результате протекания реакции $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{S}$, после чего раствор тиосульфата натрия будет достаточно стабилен. Раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ хранят в бутылки из темного стекла с пробкой, снабженной хлоркальциевой трубкой с натронной известью, а затем проводят его стандартизацию.

Наиболее часто в качестве установочного вещества при стандартизации раствора тиосульфата применяют дихромат калия¹ с использова-

¹ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ легко получить путем перекристаллизации в химически чистом виде, дихромат калия негигроскопичен, не имеет в своем составе кристаллизацион-

нием метода титрования по заместителю. Суть метода состоит в том, что дихромат калия реагирует с йодидом калия с выделением эквивалентного количества йода:



при этом происходит восстановление дихромат ионов с присоединением шести электронов: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, поэтому фактор эквивалентности дихромата калия равен $\frac{1}{6}$. Выделившийся по реакции (1.43) йод оттитровывают раствором приготовленного тиосульфата натрия.

Алгоритм проведения процедуры стандартизации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

1) рассчитывают по уравнению (1.28) или (1.29) массу навески установочного вещества – дихромата калия $m(X) = m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, ограничивая объем титранта $V(R) = V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, который должен пойти на титрование, интервалом от 10,00 до 20,00 мл;

2) взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г навеску установочного вещества;

3) растворяют навеску установочного вещества в 20–25 мл дистиллированной воды (при использовании метода пипетирования навеску количественно переносят в мерную колбу, например на 200,0 мл, доводят раствор до метки дистиллированной водой, отбирают в колбу для титрования аликвоту раствора, например 20,00 мл);

4) вливают в колбу для титрования 10 мл 15 % раствора йодида калия и добавляют 5 мл H_2SO_4 (1:4);

5) колбу прикрывают часовым стеклом и выдерживают в темном месте в течение 10 мин для полного протекания реакции (1.43);

6) бюретку дважды промывают и заполняют приготовленным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

7) титруют выделившийся по реакции (1.43) йод раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтой окраски, после чего титруемый раствор приблизительно в два раза разбавляют дистиллированной водой, добавляют индикатор – крахмал и продолжают титрование до перехода синей окраски раствора в зеленую;

8) измеряют объем тиосульфата натрия $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, пошедший на титрование, и проводят вычисление молярной концентрации экви-

ной воды, его растворы устойчивы, концентрация их остается неизменной на протяжении достаточно большого периода времени.

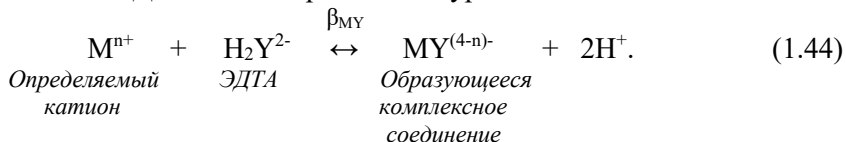
валента тиосульфата натрия с точностью до четырех значащих цифр (см. п. 1.5.3) по формуле (1.42), преобразовав ее относительно $C(Na_2S_2O_3)$.

Определение концентрации раствора проводят не менее трех раз. Полученные значения обрабатывают и представляют в стандартизованном виде в соответствии с п. 1.5.2.

Полученный стандартный раствор $Na_2S_2O_3$ используют для установки точной концентрации раствора йода (стандартизация по вторичному стандарту).

1.4.3. Приготовление стандартных растворов, применяемых в методе комплексонометрического титрования

Наиболее часто при комплексонометрических определениях в качестве титранта используют раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, Na_2 -ЭДТА, комплексон III, трилон Б или сокращенно Na_2H_2Y) с молярной концентрацией эквивалента 0,05 или 0,025 моль/л. ЭДТА образует со многими катионами растворимые в воде устойчивые комплексные соединения состава 1:1 (независимо от заряда катиона). В общем виде реакцию комплексообразования с ЭДТА можно представить уравнением



Исходя из состава комплекса (1:1) фактор эквивалентности ЭДТА принимают равным единице, поэтому молярная масса эквивалента динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты равна молярной массе ЭДТА: $M(\frac{1}{z} \text{ ЭДТА}) = M(\text{ЭДТА})$, и соответственно

$M(\frac{1}{z} M^{n+}) = M(M^{n+})$. Единственным исключением из правила является

случай определения общей жесткости воды, когда молярная масса эквивалента ЭДТА принимается равной половине ее молярной массы.

Рассмотрим приготовление стандартного раствора ЭДТА. Наиболее часто для приготовления стандартного раствора ЭДТА применяют соль, кристаллизующуюся с двумя молекулами воды, ее состав отвечает формуле $Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O$, $M(Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O) = 372,2$ г/моль. Если кристаллогидрат ЭДТА высушить при 120–140 °С, то получается

безводная соль состава $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$, молярная масса которой равна 336,2 моль/л.

Стандартный раствор ЭДТА готовят путем растворения навески химически чистого препарата в требуемом объеме (обычно в мерной колбе) $V(\text{ЭДТА})$. Поскольку ЭДТА растворяется достаточно плохо, то дистиллированную воду для приготовления раствора ЭДТА подогревают (приблизительно до 60 °С). Горячий раствор ЭДТА остужают до комнатной температуры и доводят дистиллированной водой до требуемого объема. Необходимую массу навески рассчитывают по формуле

$$m(\text{ЭДТА}) = C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{ЭДТА}) \cdot 10^{-3} \text{ (г)}. \quad (1.45)$$

Приготовленный раствор ЭДТА стандартизуют. В качестве установочных веществ используют карбонат кальция, оксид цинка или металлический цинк, но наиболее часто точную концентрацию раствора ЭДТА устанавливают по фиксаналу сульфата магния.

Алгоритм стандартизации раствора ЭДТА по фиксаналу сульфата магния:

1) в мерной колбе на 1,00 л готовят стандартный раствор MgSO_4 концентрацией 0,0500 моль/л ($C(\text{MgSO}_4)$). С этой целью предварительно вымытую ампулу с веществом (фиксанал) разбивают, количественно переносят ее содержимое через воронку в мерную колбу, многократно промывая дистиллированной водой, и доводят объем раствора до метки, содержимое мерной колбы хорошо перемешивают;

2) с помощью пипетки на 25,00 мл отбирают аликвоту стандартного раствора MgSO_4 ($V(\text{MgSO}_4)$), которую переносят в коническую колбу для титрования, прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и 70 мл дистиллированной воды;

3) лопаточкой вносят около 0,1 г смеси индикатора эрихрома черного Т, раствор перемешивают;

4) промывают и заполняют бюретку раствором ЭДТА, которым далее титруют раствор соли магния до перехода окраски из фиолетово-красной в чисто-синюю (без фиолетового оттенка);

5) измеряют объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование – $V(\text{ЭДТА})$, и проводят вычисление его концентрации $C(\text{ЭДТА})$ по основной расчетной формуле титриметрии (1.25) с точностью до четырех значащих цифр (см. п. 1.5.3):

$$C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) = C(\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4). \quad (1.46)$$

Определение концентрации раствора проводят не менее трех раз. Полученные значения обрабатывают и представляют в стандартизованном виде в соответствии с п. 1.5.2.

1.5. Представление результатов количественных определений

Проведение единственного измерения при аналитических определениях и получение одного значения определяемой величины не представляет ценности и не может рассматриваться как результат анализа. В соответствии с требованиями Закона «Об обеспечении единства измерений» для получения надежных и сопоставимых данных результаты измерений должны быть выражены в узаконенных единицах, и должна быть известна *погрешность* выполненных измерений.

1.5.1. Понятие погрешности

Погрешностью (the error) измерений (X) называют отклонение результата измерений от действительного (истинного) значения измеряемой величины. По характеру причин, вызывающих погрешности, их делят на систематические, случайные и грубые (промахи).

К *систематическим* относят погрешности, которые вызваны постоянно действующей причиной и постоянны во всех измерениях или меняются по постоянно действующему закону. Значение систематической погрешности характеризует правильность измерений.

Правильность – степень близости результата измерений к истинному или условно истинному (действительному) значению измеряемой величины. Систематические погрешности должны быть выявлены и определены, а также оговорен способ их устранения при разработке метода измерений.

Грубая погрешность измерения – это погрешность измерения, существенно превышающая ожидаемую при данных условиях погрешность. *Промах* – это вид грубой погрешности, зависящий от наблюдателя и связанный с неправильным обращением со средствами измерения, неверным отсчетом показателей, ошибками при записи результатов, некомпетентностью и т. д. Результаты измерений, содержащие грубые погрешности, должны быть удалены из опытных данных.

Случайная погрешность измерения – это составляющая погрешности измерения, изменяющаяся случайным образом при повторных измерениях одной и той же величины. Характеристикой случайной погрешности является прецизионность, которая не связана с истинным или условно истинным значением измеряемой величины.

Прецизионность – степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных установленных

условиях. Мерой прецизионности является стандартное (среднее квадратическое) отклонение результатов измерений.

Экстремальные показатели прецизионности – повторяемость или *сходимость* (repeatability) и *воспроизводимость* (reproducibility) – регламентируют в большинстве отечественных нормативных документов, в том числе в межгосударственных и национальных стандартах на методы контроля (испытаний, измерений, анализа).

Сходимость (повторяемость) – характеристика результата анализа, определяемая близостью результатов одной и той же пробы, выполненного по одной и той же методике анализа, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же экземпляра оборудования в течение короткого промежутка времени.

Воспроизводимость – характеристика результата анализа, определяемая близостью результатов одной и той же пробы, выполненного по одной и той же методике анализа, но в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различных экземпляров оборудования, в течение достаточно длительного промежутка времени.

Оценка случайной погрешности проводится с помощью статистической обработки результатов измерений.

Достоверность измерений говорит о том, что погрешность не выходит за пределы отклонений, заданных в соответствии с поставленной целью измерений.

Точность является величиной, обратной погрешности. Она характеризует степень приближения погрешности измерения к нулю. Термин «точность», когда он относится к серии результатов измерений (испытаний), включает сочетание случайных составляющих и общей систематической погрешности.

1.5.2. Стандартизованное представление результата анализа

Результат анализа, включающий n измерений, должен быть выражен в стандартизованном виде:

$$X = X_{\text{ср.}} \pm \varepsilon, \text{ размерность, при } P = \dots \text{ и при } n = \dots, \quad (1.47)$$

где X – символ измеренного параметра; $X_{\text{ср.}}$ – математическое ожидание параметра (среднее значение определяемой величины); ε – величина доверительного интервала, характеризующая случайную погрешность.

С целью стандартизованного представления результата измерения необходимы следующие *исходные данные*:

n – количество измерений (число реализации измерительной операции в соответствии с утвержденной методикой);

P – доверительная вероятность (вероятность включения в доверительный интервал результата измерения или включения достоверного значения параметра в этот интервал);

X_i – результат отдельного измерения;

$t_{P,n}$ – коэффициент Стьюдента, зависящий от P и n .

Алгоритм расчета результата измерения включает расчет:

1) среднего арифметического:

$$X_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}; \quad (1.48)$$

2) отклонения результата наблюдения от среднего арифметического:

$$d_i = \text{Abs}(X_{cp} - X_i); \quad (1.49)$$

3) среднего квадратического отклонения (СКО):

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}}; \quad (1.50)$$

4) среднего квадратического отклонения среднего арифметического:

$$S(X) = \frac{S_n}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{cp} - X_i)^2}{n(n-1)}}; \quad (1.51)$$

5) значения доверительного интервала, характеризующего абсолютную погрешность результата анализа (в настоящее время вместо «доверительного интервала» рекомендовано использовать термин «неопределенность»):

$$= \frac{S_n \cdot t_{P,n}}{\sqrt{n}} = S(X) \cdot t_{P,n}; \quad (1.52)$$

6) относительной погрешности анализа (при необходимости):

$$X\% = \frac{\text{погрешность}}{X_{cp}} \cdot 100\%. \quad (1.53)$$

Результат анализа представляется в виде записи (1.47), которая означает, что истинное значение искомой (определяемой) величины X

с принятой доверительной вероятностью P может отличаться от рассчитанного среднего арифметического $X_{\text{ср.}}$ на величину $\pm \varepsilon$ (или что истинное значение искомой (определяемой) величины X с принятой доверительной вероятностью P находится в интервале значений от $(X_{\text{ср.}} - \varepsilon)$ до $(X_{\text{ср.}} + \varepsilon)$ единиц размерности). Обычно (по умолчанию) при технических измерениях принимают $P = 0,95$.

1.5.3. Значащие цифры и правила их округления

При представлении результатов количественного анализа оперируют числами. Числа бывают точными и приближенными. Число экспериментов – величина точная. Навеска вещества – величина приближенная. В приближенных числах значащими называют все достоверно известные цифры плюс первая из недостоверных.

В соответствии с Соглашением о значащих цифрах экспериментальные данные и результаты расчетов принято выражать только значащими цифрами. Значащими называют все достоверно известные цифры плюс первая из недостоверных, т. е. все результаты следует округлять до первой недостоверной цифры.

Для оценки достоверности результатов следует учитывать реальные возможности используемого измерительного средства, метода или методики. В качестве статистических критериев при этом может служить, например, среднее квадратическое отклонение или доверительный интервал. Если такие сведения отсутствуют, недостоверность принимают равной ± 1 в последней значащей цифре.

Если за первой недостоверной цифрой следует цифра, равная 5 или более, округление проводят в сторону ближайшего большего числа. Например, если в числе 17,465 цифра 6 недостоверна, то число следует округлить до 17,47. Конечный результат следует округлять после выполнения всех арифметических операций.

Ноль в числах может быть значим и незначим. Нули, стоящие в начале числа, всегда незначимы и служат лишь для указания места запятой в десятичной дроби. Например, число 0,01 содержит лишь одну значащую цифру. Нули, стоящие между цифрами, всегда значимы. Например, в числе 0,508 три значащие цифры. Нули в конце числа могут быть значимы и незначимы. Нули, стоящие после запятой в десятичной дроби, считаются значимыми. Например, в числе 200,0 четыре значащие цифры. Нули же в конце целого числа могут означать значащую цифру, а могут просто указывать порядок величины.

Пример 1. Масса вещества, взвешенного на аналитических весах, равна 0,2503 г. Погрешность весов составляет $\pm 0,0002$ г. Поэтому в числе 0,2503 первая цифра 0 (ноль) незначима, а следующие за ней четыре цифры (2, 5, 0, 3) значимы, из них три цифры (2, 5, 0) являются достоверными, а четвертая (цифра 3) – недостоверной (содержит погрешность).

Пример 2. Объем раствора, измеренного по бюретке, равен 10,25 мл. Погрешность калибровки бюретки $\pm 0,02$ мл. Это означает, что в числе 10,25 четыре значащие цифры, из которых три цифры (1, 0, 2) достоверны, последняя (цифра 5) – недостоверна.

При проведении любого расчета нужно уметь провести округление при арифметических действиях, т. е. определить число значащих цифр в числе, полученном в результате арифметических действий с числами, полученными экспериментально, расчетным путем или взятыми из таблиц.

Значимость суммы или разности при сложении и вычитании чисел определяется значимостью числа с наименьшим числом десятичных знаков. Например, при сложении чисел $50,1 + 2 + 0,55$ значимость определяется недостоверностью числа 2, и, следовательно, сумму чисел 52,65 следует округлить до 53.

Для оценки значимости произведения (или частного) при проведении операций умножения и деления обычно используют следующее правило: значимость произведения (или частного) определяется значимостью сомножителя с наименьшим числом значащих цифр. Например, перемножение чисел 1,5 и 2,350 дает произведение, содержащее две значащие цифры, т. е. 3,5 (остальные цифры в этом числе будут незначимы и, следовательно, должны быть после округления отброшены).

Рассмотрим правила представления результата измерений. В соответствии с метрологическими правилами принято, что погрешность результата измерений ϵ представляется с одной или двумя значащими цифрами (две значащие цифры приводятся в случае выполнения точных измерений). Поскольку результат измерения представляется в виде выражения (1.47): $X = X_{\text{ср.}} \pm \epsilon$, то среднее арифметическое округляется так, чтобы число оканчивалось цифрой того же разряда, что и значение погрешности. Следовательно, при вычислении среднего арифметического при расчете результата измерения на этапе (1.48) следует оставлять одну лишнюю цифру для последующего правильного округления результата при его представлении.

Например, числовое значение результата измерения составляет 25,458 при погрешности результата, выраженной пределами $\pm 0,02$; результат округления будет составлять 25,46. Если пределы погрешности имеют $\pm 0,022$, то числовое значение результата сохраняется полностью.

Приведем примеры округления результатов измерений:

<i>Запись до округления</i>	<i>Запись после округления</i>
123357 \pm 678	123360 \pm 680 или $(1,2336 \pm 0,0068) \cdot 10^5$
359,623 \pm 0,307	359,62 \pm 0,31
589 \pm 0,692	589 \pm 1
0,047632 \pm 0,00453	0,0476 \pm 0,0045

Количество значащих цифр в измеряемых параметрах определяет количество значащих цифр, которые должны содержаться в результате вычисления искомой величины. Например, если навеска вещества для анализа составляет 0,2408 г, а объем титранта равен 12,65 мл, то результат расчета концентрации раствора по исходным данным должен включать четыре значащие цифры, например 1,031 моль/л или 0,004812 г/мл. Если при титровании анализируемого образца измерен объем титранта, включающий три значащие цифры (например, 8,24 мл), то и результат вычисления концентрации или массы определяемого вещества с использованием формул (1.26), (1.27) или (1.28) должен содержать три значащие цифры (например, 1,24 моль/л или 0,108 г). Заметим, что во второй расчетной формуле титриметрии – (1.27) или (1.28) – кроме объема титранта, содержится еще один сомножитель – молярная масса эквивалента определяемого вещества, которая может быть представлена с различной степенью приближения (с двумя, тремя или четырьмя значащими цифрами). Если выразить молярную массу эквивалента двумя значащими цифрами, то независимо от точности измерения объема титранта результат вычисления должен быть округлен до двух значащих цифр, что приводит к существенному возрастанию погрешности аналитических определений.

Исходя из рассмотренного в данном разделе материала можно сформулировать требования для получения результатов титриметрических определений с относительной погрешностью, не превышающей заданного значения, которое, как правило, должно находиться в интервале от 0,1 до 1 %.

Относительную погрешность $\Delta_{\text{отн.}}$ вычисляют по формуле

$$\Delta_{\text{отн.}} = \frac{X}{X_{\text{ср}}} 100\%, \quad (1.54)$$

где X – значение измеренной величины; ΔX – недостоверность этой величины (погрешность, с которой она измерена).

С метрологической точки зрения результат измерения объема титранта, записанный в виде 10, 10,0 и 10,00 мл, – это отличные друг от друга значения, так как недостоверность (равная ± 1 в последней значащей цифре представленного числа) для первого значения будет равна ± 1 , для второго – $\pm 0,1$, а для третьего значения $\Delta X = \pm 0,01$. Следовательно, и относительная погрешность, вычисленная по формуле (1.54), в первом случае составит 10 %, во втором – 1 %, а в третьем – 0,1 %. При уменьшении измеряемой величины (объема титранта) относительная погрешность ее измерения будет увеличиваться. Из приведенных данных становится понятным требование измерения объема титранта по бюретке с точностью до сотых долей миллилитра, что, во-первых, сопоставимо с погрешностью средства измерения – бюретки и, во-вторых, обеспечивает получение результата с относительной погрешностью, не превышающей 1 %.

Зная погрешность средства измерения – бюретки (например, $\Delta V = 0,02$ мл), можно рассчитать, какой объем титранта должен уйти на титрование, чтобы обеспечить относительную погрешность $\Delta_{\text{отн.}}$, не превышающую 0,1 %. Решим равенство (1.54) относительно X (в данном случае $X = V$) и, подставив числовые значения, получим, что $V = 20$ мл. Таким образом, для достижения требуемой точности измерений необходимо обеспечить, чтобы на титрование уходило более 20,00 мл титранта (объем представлен четырьмя значащими цифрами, поскольку его абсолютная погрешность равна 0,02, т. е. недостоверность числа представлена во втором знаке после запятой).

Аналогичные расчеты можно провести и по вычислению относительной погрешности взвешивания определенной навески вещества или по вычислению массы навески, необходимой для обеспечения требуемой точности взвешивания, опираясь на известное значение погрешности весов, которое приводится в паспорте прибора. Обычно абсолютная погрешность взвешивания на аналитических весах Δm составляет 0,0001 г, на технических весах – 0,01 г.

Решим следующую задачу. Какие весы (аналитические или технические) можно использовать для анализа объекта методом отдельных навесок, чтобы относительная погрешность взвешивания не пре-

вышала 0,5 %, если оптимальная масса навески для титрования должна составлять ~ 0,3 г. Для решения воспользуемся формулой (1.54), приняв $X = m = 0,3$. В случае использования аналитических весов $\Delta m = 0,0001$, соответственно

$$\Delta_{\text{отн.}} = \frac{0,0001}{0,3} 100\% = 0,03\%.$$

В случае использования технических весов $\Delta m = 0,01$

$$\Delta_{\text{отн.}} = \frac{0,01}{0,3} 100\% = 3\%.$$

Ответ очевиден: технические весы не могут обеспечить требуемой точности взвешивания данной навески, а значит, следует использовать аналитические весы. Что делать, если аналитические весы недоступны? Ответ следует искать в той же формуле (1.54): чем больше измеряемая величина, тем меньше относительная погрешность ее измерения. Отсюда закономерен вопрос: «Какую минимальную навеску вещества можно взвесить на технических весах, чтобы обеспечить $\Delta_{\text{отн.}} \leq 0,5 \%$ »? Преобразуем формулу (1.54) относительно X ($X = m$):

$$m = \frac{m}{\text{отн}} 100\%.$$

После подстановки значений получим

$$m = \frac{0,01}{0,5} 100\% = 2 \text{ (г)}.$$

Следовательно, можно обеспечить взвешивание навески на технических весах с относительной погрешностью не более 0,5 %, если масса навески будет более 2,00 г (масса навески представлена тремя значащими цифрами, поскольку недостоверность числа обусловлена абсолютной погрешностью средства измерения – весов). Таким образом, с целью обеспечения требуемой точности измерений на технических весах можно взвесить массу анализируемого вещества, превышающую в 10 раз массу, необходимую для проведения анализа, растворить ее в мерной колбе на 200,0 мл, а для титрования взять десятиую часть приготовленного раствора (отобрать пипеткой аликвоту объемом 20,00 мл), т. е. вместо метода отдельных навесок использовать метод пипетирования.

Таким образом, исходные требования к точности аналитических определений и метрологические характеристики используемых средств измерения (погрешность средства измерения) определяют выбор приемлемого метода проведения анализа.

2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Кислотно-основное титрование

Кислотно-основное титрование в водном растворе основано на реакциях взаимодействия кислот и оснований, сопровождающихся передачей ионов водорода от кислоты к основанию, которые в ионной форме могут быть представлены уравнением $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. В качестве титрантов используют растворы сильных кислот и оснований (HCl , HClO_4 , NaOH , KOH , R_4NOH).

Методом прямого титрования определяют содержание растворимых в воде сильных и слабых кислот и оснований, в том числе солей, образованных сильными основаниями и слабыми кислотами, например Na_2CO_3 , NaHCO_3 и др. Содержание малорастворимых в воде оксидов и карбонатов (MgO , CaO , BaCO_3) определяют методом титрования по остатку, а содержание нитритов, нитратов, некоторых азото-содержащих органических соединений – титрованием заместителя.

Лабораторная работа 1

Определение соотношения между растворами гидроксида натрия и хлороводородной кислоты

Цель работы: 1) приобретение навыков титрования; 2) использование полученных данных для стандартизации раствора NaOH .

Сущность работы сводится к постепенному добавлению из бюретки (по каплям) раствора хлороводородной кислоты к раствору гидроксида натрия в эквивалентном количестве в соответствии с уравнением $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Точка эквивалентности может быть зафиксирована с помощью индикаторов, изменяющих окраску в области скачка титрования (pH от 4 до 10): метилового красного, метилового оранжевого, фенолфталеина и др. Наиболее часто на практике используют раствор метилового оранжевого, который изменяет свою окраску от желтой к розовой при переходе из щелочной среды в кислую. Заканчивают титрование, когда метиловый оранжевый приобретает оранжевую окраску.

Аппаратура и реагенты:

- 1) бюретка объемом 25 мл – 1 шт.;
- 2) колбы конические на 250 мл – 3 шт.;
- 3) раствор хлороводородной кислоты 0,1 молярной концентрации;

- 4) раствор едкого натра 0,1 молярной концентрации;
- 5) раствор метилового оранжевого;
- 6) вода дистиллированная.

Методика работы. Бюретку на 25,00 мл промывают дистиллированной водой и два раза титрантом (раствором хлороводородной кислоты), затем заполняют титрантом (включая стеклянный наконечник), не допуская появления пузырьков воздуха. Устанавливают уровень жидкости в бюретке по нижней границе мениска на нулевом делении шкалы. В три чистые конические колбы для титрования, предварительно ополоснутые дистиллированной водой, наливают из бюретки соответственно 10,00; 12,00 и 14,00 мл раствора NaOH. В каждую колбу добавляют по 2–3 капли индикатора (метилового оранжевого) и титруют раствором HCl до перехода окраски из желтой в оранжевую. До окончания титрования колбу из-под бюретки не убирают. Измеряют объем HCl, пошедший на титрование, с точностью до второго знака после запятой.

Результаты титрования записывают в табл. 2.1.

Вычисляют соотношения между растворами NaOH и HCl (значения величины соотношения могут отличаться друг от друга не более чем на 0,030). Количество значащих цифр в соотношении должно соответствовать числу значащих цифр при измерении объема титранта (см. п. 1.5.3).

Из трех полученных результатов рассчитывают среднее значение.

Таблица 2.1

Соотношение между растворами HCl и NaOH

(NaOH), мл	V(HCl), мл	V(HCl)/V(NaOH)	(V(HCl)/V(NaOH)) _{ср.}
10,00			
12,00			
14,00			

Формулируют вывод. Результат анализа представляют в виде среднего арифметического значения соотношения $V(\text{HCl})/V(\text{NaOH})$.

Лабораторная работа 2

Стандартизация раствора хлороводородной кислоты

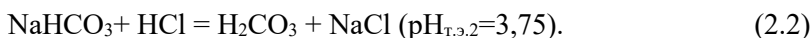
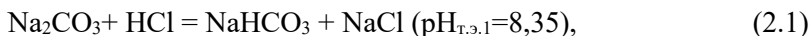
Цель работы: определение точной концентрации хлороводородной кислоты.

Сущность работы. Стандартный раствор хлороводородной кислоты нельзя приготовить непосредственно разбавлением до определенного объема отмеренного или точно взвешенного количества концентрированной кислоты. Поэтому сначала готовят приблизительно 0,1 М раствор HCl (студенты используют готовый раствор), а затем его концентрацию точно определяют по *первичному стандартному веществу*. В качестве первичного стандарта (установочного вещества) используют безводный карбонат натрия Na₂CO₃ (марки х. ч.).

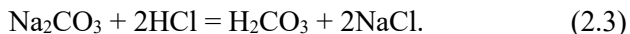
Во избежание внесения больших погрешностей в результат анализа за счет взвешивания малых навесок карбоната натрия при стандартизации хлороводородной кислоты применяют *метод пипетирования*. Так как HCl непосредственно взаимодействует с Na₂CO₃, используют *прием прямого титрования*.

Суть работы сводится к взвешиванию точной навески карбоната натрия, растворению ее в мерной колбе на 200,0 или 250,0 мл (V_к) и титрованию части полученного раствора (аликвоты) объемом 20,00 или 25,00 мл (V_а) раствором HCl, объем которого измеряют по бюретке (V(HCl)).

При титровании карбоната натрия раствором хлороводородной кислоты наблюдается два скачка на кривой титрования, которые соответствуют протеканию следующих реакций:



Первая точка эквивалентности фиксируется с помощью индикатора фенолфталеина ($\Delta\text{pH}=8\div9,6$; $\text{pT}=9$), вторая – по метиловому оранжевому ($\Delta\text{pH}=3,1\div4,4$; $\text{pT}=3,7$). Для стандартизации обычно используют второй скачок, поскольку он сопровождается более резким изменением окраски индикатора, что соответствует протеканию суммарной реакции



Поскольку в реакции участвуют два иона водорода, то фактор эквивалентности карбоната натрия f равен $\frac{1}{2}$ и молярная масса эквивалента Na_2CO_3 составляет

$$M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) = \frac{1}{2} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} \cdot 106,00 = 53,00 \text{ г/моль.}$$

Навеска карбоната должна быть такой, чтобы на ее титрование затрачивался бы возможно больший объем хлороводородной кислоты, но не превышающий объема одной бюретки. Это требование обусловлено необходимостью снижения погрешности при измерении объема титранта. При использовании бюретки на 25,00 мл рассчитаем пределы, в которых может находиться масса навески карбоната натрия, если на титрование будет израсходовано от 10,00 до 20,00 мл раствора хлороводородной кислоты:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot 10^{-3} \cdot \frac{V_k}{V_a};$$

$$m_{\min} = 0,1 \cdot 10 \cdot 53 \cdot 10^{-3} \cdot 200/20 = 0,53 \text{ г};$$

$$m_{\max} = 0,1 \cdot 20 \cdot 53 \cdot 10^{-3} \cdot 200/20 = 1,06 \text{ г.}$$

Таким образом, для стандартизации раствора HCl необходимо взять навеску Na_2CO_3 массой от 0,5 до 1,0 г. Отбор навески проводят методом взвешивания по разности массы. С этой целью необходимо: 1) взвесить весовую пробирку с Na_2CO_3 на аналитических весах с точностью до 0,0001 г; 2) отсыпать в химический стакан емкостью 50 мл карбонат натрия; 3) зафиксировать массу пробирки после отсыпания Na_2CO_3 с той же точностью; 4) рассчитать навеску Na_2CO_3 по разности между массой пробирки до и после отсыпания.

Аппаратура и реагенты:

- 1) весы аналитические типа АДВ-200(М);
- 2) бюретка объемом 25 мл – 1 шт.;
- 3) колба мерная объемом 200,0 (250,0) мл – 1 шт.;
- 4) пипетка на 20,00 (25,00) мл – 1 шт.;
- 5) колбы конические на 250 мл – 3 шт.;
- 6) пробирка весовая;
- 7) стакан стеклянный на 50 мл;
- 8) воронка;
- 9) стеклянная палочка;

- 10) раствор хлороводородной кислоты с приблизительной концентрацией 0,1 моль/л;
- 11) раствор метилового оранжевого;
- 12) карбонат натрия безводный марки х. ч.;
- 13) вода дистиллированная.

Методика работы. Методом отсыпания из весовой пробирки отбирают в стаканчик навеску карбоната натрия массой от 0,5 до 1,0 г, взвешенную на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Растворяют навеску Na_2CO_3 в химическом стакане и с помощью воронки и стеклянной палочки количественно переносят раствор в мерную колбу на 200,0 мл (250,0 мл) в несколько приемов. Доводят раствор до метки дистиллированной водой и перемешивают методом пузыря.

С помощью пипетки емкостью 20,00 мл (25,00 мл) отбирают аликвотные части раствора в чистые колбы для титрования. (Пипетку предварительно ополаскивают этим же раствором.) В каждую колбу добавляют 2–3 капли метилового оранжевого и титруют раствором HCl до перехода окраски индикатора из желтой в оранжевую. Измеряют объем титранта, пошедший на титрование, с точностью до 0,01 мл. Проводят пять параллельных определений.

Молярную концентрацию HCl рассчитывают по формуле

$$C(\text{HCl}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 10^3 \cdot V_a}{V(\text{HCl}) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot V_k}.$$

Экспериментальные данные заносят в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Экспериментальные данные

Результаты взвешивания	№	$V(\text{HCl})$, мл	$C(\text{HCl})$, моль/л
Масса пробирки	1		
до отсыпания - _____, г	2		
Масса пробирки	3		
после отсыпания - _____, г	4		
Навеска Na_2CO_3 - _____, г	5		

Вычисляют случайную составляющую погрешности определения концентрации HCl , для чего проводят статистическую обработку результатов (см. п. 1.5.2 и прил. Б). Данные заносят в табл. 2.3.

Таблица 2.3

**Статистическая обработка результатов, полученных
при стандартизации раствора хлороводородной кислоты**

$C_i(\text{HCl})$	$C_{\text{cp}}(\text{HCl})$	$C_i - C_{\text{cp}}$	$(C_i - C_{\text{cp}})^2$	$S(X)$	

Обозначение величин, представленных в табл. 2.3: $C_i(\text{HCl})$ – результат отдельного определения; $S(X) = \sqrt{\frac{(C_i - C_{\text{cp}})^2}{n(n-1)}}$ – СКО среднего арифметического, где $\Sigma(C_i - C_{\text{cp}})^2$ – сумма квадратов отклонений; $= S_x \cdot t_{p,n}$ – доверительный интервал определяемой величины; $t_{p,n}$ – коэффициент Стьюдента (см. прил. А).

Формулируют вывод. Результат анализа представляют в виде среднего арифметического значения с вычисленным доверительным интервалом (см. п. 1.5.2): $C(\text{HCl}) = C_{\text{cp}} \pm$, моль/л.

Пример оформления работы представлен в прил. Б.

Лабораторная работа 3

Стандартизация раствора гидроксида натрия

Стандартизацию раствора NaOH достаточно часто проводят путем прямого титрования стандартным раствором хлороводородной кислоты (аналогично лабораторной работе 1), концентрацию которой предварительно устанавливают по первичному стандарту, например по карбонату натрия (см. лабораторную работу 2). Поскольку в точке эквивалентности выполняется закон эквивалентов, то

$$C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}),$$

откуда

$$C(\text{NaOH}) = C(\text{HCl}) \cdot \frac{V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}.$$

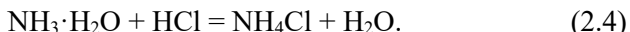
С целью нахождения концентрации раствора гидроксида натрия подставим в последнее выражение значение $V(\text{HCl})/V(\text{NaOH})$, которое было определено при выполнении лабораторной работы 1, и среднее значение $C(\text{HCl})$, найденное в результате выполнения лабораторной работы 2.

Лабораторная работа 4

Определение содержания слабых оснований (аммиака) методом прямого титрования

Цель работы: определение массы аммиака в водном растворе методом пипетирования.

Сущность работы. Водный раствор аммиака – слабое основание, что определяется значением константы основности ($K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$). В тех случаях, когда $K_b \geq 10^{-7}$, возможно *прямое титрование* таких оснований раствором сильной (например, хлороводородной) кислоты. При этом протекает следующая химическая реакция:



В результате образуется соль слабого основания и сильной кислоты, которая подвергается гидролизу, поэтому в точке эквивалентности раствор имеет кислую среду, и $\text{pH}_{\text{тз}}$ можно рассчитать по формуле

$$\text{pH}_{\text{тз}} = 7 - \frac{1}{2} \lg \frac{C_{\text{соли}}}{K_b} \quad 5.$$

Индикатор для титрования выбирают таким образом, чтобы интервал перехода окраски индикатора находился вблизи $\text{pH}_{\text{тз}}$. Этому условию удовлетворяет метиловый оранжевый. Согласно уравнению реакции (2.4) молярная масса эквивалента аммиака равна его молярной массе $M(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 35,5$ г/моль.

При определении аммиака методом прямого титрования следует помнить, что аммиак летуч, поэтому в процессе титрования неизбежны потери, и, следовательно, результат анализа получится заниженным. Этот метод применим только для разбавленных растворов аммиака.

Аппаратура и реагенты:

- 1) бюретка объемом 25 мл – 1 шт.;
- 2) колба мерная объемом 200,0 мл (250,0 мл) – 1 шт.;
- 3) пипетка на 20,00 мл (25,00 мл) – 1 шт.;
- 4) колбы конические на 250 мл – 3 шт.;
- 5) титрованный раствор хлороводородной кислоты ($C(\text{HCl}) \approx 0,1$ моль/л);
- 6) раствор метилового оранжевого;
- 7) вода дистиллированная.

Методика работы. В мерную колбу емкостью 200,0 мл (250,0 мл) (V_k) получают у преподавателя раствор аммиака. Доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают

методом пузыря. В коническую колбу для титрования отбирают аликвоту приготовленного раствора объемом V_a 20,00 мл (25,00 мл), добавляют 2–3 капли метилового оранжевого и титруют раствором хлороводородной кислоты известной концентрации. Титрование ведут до изменения окраски индикатора из желтой в оранжевую. По бюретке измеряют объем HCl , пошедший на титрование аликвоты, – $V(HCl)$. Проводят три параллельных титрования.

Содержание (массу) аммиака в мерной колбе (в граммах) рассчитывают по уравнению

$$m(NH_3 \cdot H_2O) = C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot M(NH_3 \cdot H_2O) \cdot 10^{-3} \cdot \frac{V_k}{V_a}.$$

Полученные экспериментальные данные заносят в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Экспериментальные данные

№	$V(HCl)$, мл	$m(NH_3 \cdot H_2O)$, г	$m_{cp}(NH_3 \cdot H_2O)$, г
1			
2			
3			

Проводят статистическую обработку полученных данных (см. п. 1.5.2 и табл. 2.3).

Формулируют вывод. Результат анализа представляют в виде среднего арифметического с рассчитанным доверительным интервалом: $m(NH_3 \cdot H_2O) = m_{cp}(NH_3 \cdot H_2O) \pm$, г.

Лабораторная работа 5

Определение содержания аммиака методом обратного титрования

Цель работы: 1) освоение приема обратного титрования (титрования по остатку); 2) определение массы аммиака в растворе с применением метода пипетирования.

Сущность работы. Аммиак – слабое основание, что определяется значением константы его основности ($K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$). В тех случаях, когда $K_b \cdot 10^{-7}$, возможно прямое титрование оснований кислотой, однако для того, чтобы избежать потерь аммиака при титровании из-за его сильной летучести, предпочтение следует отдать методу титрования по остатку. Суть метода сводится к следующим операциям. К определяемому веществу (раствору аммиака) добавляют в избытке известное ко-

личество эквивалентов реагента (хлороводородной кислоты), при этом протекает реакция



после завершения которой в растворе остается непрореагировавшая кислота. Остаток хлороводородной кислоты оттитровывают раствором едкого натра известной концентрации: $\text{HCl}_{\text{ост.}} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. Количество эквивалентов аммиака в растворе можно вычислить по разнице между введенным и оттитрованным едким натром количеством эквивалентов HCl .

Аппаратура и реагенты:

- 1) бюретка объемом 25 мл – 1 шт.;
- 2) колба мерная объемом 200,0 мл (250,0 мл) – 1 шт.;
- 3) пипетка на 20,00 мл (25,00 мл) – 1 шт.;
- 4) колбы конические на 250 мл – 3 шт.;
- 5) титрованный раствор хлороводородной кислоты;
- 6) титрованный раствор едкого натра;
- 7) раствор метилового оранжевого;
- 8) вода дистиллированная.

Методика работы. В мерную колбу объемом 200,0 или 250,0 мл (V_k) получают у преподавателя по шифру раствор аммиака. Доводят раствор дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают методом пузыря. В три колбы для титрования вливают отобранные пипеткой на 20,00 или 25,00 мл аликвоты раствора аммиака V_a . В каждую из колб добавляют по 20,00 мл (25,00 мл) титрованного раствора хлороводородной кислоты и по 2–3 капли индикатора – метилового оранжевого.

Содержимое каждой колбы титруют стандартным раствором едкого натра до изменения окраски индикатора из красной в оранжевую. Измеряют объем раствора NaOH , пошедший на титрование, – $V(\text{NaOH})$.

Массу аммиака (в граммах) рассчитывают по следующей формуле:

$$m(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = M(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot [C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})] \cdot 10^{-3} \cdot \frac{V_k}{V_a},$$

где $M(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ – молярная масса аммиака (35,00 г/моль); $C(\text{HCl})$ – молярная концентрация хлороводородной кислоты (моль/л), полученная студентами при стандартизации HCl (из лабораторной работы 2); $V(\text{HCl})$ – объем раствора HCl , взятый в избытке по отношению

к $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, равный 20,00 мл; $\text{C}(\text{NaOH})$ – молярная концентрация едкого натра, моль/л (см. лабораторную работу 3).

Полученные данные заносят в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Экспериментальные данные

№	$V(\text{NaOH})$, мл	$m(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, г	$m_{\text{ср}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, г
1			
2			
3			

Проводят статистическую обработку полученных данных (см. п. 1.5.2 и табл. 2.3).

Формулируют вывод. Результат анализа представляют в виде среднего арифметического с рассчитанным доверительным интервалом: $m(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = m_{\text{ср}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \pm \text{ , г.}$

Лабораторная работа 6

Определение содержания слабых кислот

Цель работы: 1) оценка возможности титрования слабой кислоты; 2) если титрование возможно, определение массы кислоты в растворе.

Сущность работы. Получив задание, студенты по справочнику [5] находят формулу кислоты и значение константы ее диссоциации K_a . Затем решают вопрос о возможности титрования кислоты стандартным раствором едкого натра (титрование возможно, если $K_a \cdot 10^{-7}$). В случае многопротонных кислот оценивают возможность ступенчатого титрования (оно возможно, если $K_1/K_2 \cdot 10^4$). Если титрование возможно, записывают уравнение реакции. Вычисляют молярную массу эквивалента кислоты. Ориентировочно рассчитывают область скачка титрования (учитывая, что в лаборатории в основном используют децимолярные растворы) и выбирают индикатор, пользуясь справочником. С целью предотвращения оттитровывания определяемой кислоты совместно с угольной кислотой, образующейся в растворе в результате растворения углекислого газа, вблизи точки эквивалентности проводят нагревание титруемого раствора до 80 °С. При этом происходит удаление CO_2 . Затем анализируемый раствор в горячем состоянии дотитровывают раствором гидроксида натрия до изменения окраски индикатора.

Аппаратура и реагенты:

- 1) бюретка объемом 25 мл – 1 шт.;
- 2) колба мерная объемом 200,0 мл (250,0 мл) – 1 шт.;
- 3) пипетка на 20,00 мл (25,00 мл) – 1 шт.;
- 4) колбы конические на 250 мл – 3 шт.;
- 5) горелка газовая или электроплитка для нагрева;
- 6) титрованный раствор гидроксида натрия;
- 7) раствор индикатора (фенолфталеина);
- 8) вода дистиллированная.

Методика работы. В мерную колбу объемом 200,0 или 250,0 мл (V_к) получают у преподавателя по шифру раствор слабой кислоты (НА). Доводят раствор дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. В четыре колбы для титрования отбирают пипеткой на 20,00 или 25,00 мл аликвоты раствора слабой кислоты (V_а) и добавляют по 2–3 капли индикатора (фенолфталеина). Одну колбу с анализируемым раствором используют для предварительного испытания, которое состоит в том, что раствор слабой кислоты титруют стандартным раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски индикатора, не исчезающей в течение 20 с. По бюретке измеряют ориентировочный объем гидроксида натрия, пошедший на титрование, – V'(NaOH) (это количество титранта прореагировало не только с определяемой слабой кислотой, но и с угольной кислотой, образовавшейся в растворе из атмосферного CO₂).

Измеренный объем титранта V'(NaOH) используют при титровании оставшихся трех аликвот анализируемого раствора: в колбу со слабой кислотой из бюретки добавляют раствор NaOH в объеме на 2 мл меньшем, чем ушло на титрование в предварительном испытании, т. е. [V'(NaOH) – 2] мл.

Далее для удаления CO₂ раствор в колбе нагревают до 80 °С и в горячем состоянии продолжают титрование раствором NaOH до розовой окраски, устойчивой в течение 20 с. Измеряют объем раствора NaOH, пошедший на титрование, – V(NaOH). Три определения проводят последовательно.

Массу определяемой кислоты рассчитывают по формуле

$$m(\text{НА}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M\left(\frac{1}{z} \text{ НА}\right) \cdot 10^{-3} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}} \text{ (г)},$$

где $M(\frac{1}{z} \text{HA})$ – молярная масса эквивалента определяемой кислоты, г/моль; $C(\text{NaOH})$ – молярная концентрация гидроксида натрия, моль/л (см. лабораторную работу 3).

Полученные экспериментальные данные заносят в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Экспериментальные данные

№	V(NaOH), мл	m(HA), г	m _{ср} (HA), г
1			
2			
3			

Проводят статистическую обработку полученных данных (см. п. 1.5.2 и табл. 2.3).

Формулируют вывод. Результат анализа представляют в виде среднего арифметического с рассчитанным доверительным интервалом: $m(\text{HA}) = m_{\text{ср}}(\text{HA}) \pm$, г.

2.2. Окислительно-восстановительное титрование

2.2.1. Перманганатометрическое титрование

Метод перманганатометрии основан на применении в качестве титранта стандартизованного раствора KMnO_4 , являющегося сильным окислителем. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$ равен 1,51 В. В кислой среде протекает следующая реакция: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.

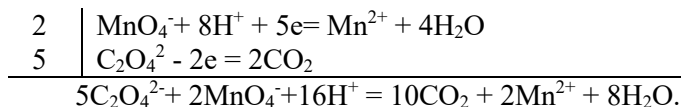
Раствор KMnO_4 окрашен в интенсивно-фиолетовый цвет, что позволяет проводить титрование без применения индикаторов. Реакцию обычно проводят в кислой среде, так как в щелочной реакция идет по другому пути. Для подкисления титруемого раствора применяют серную кислоту, которая не окисляется KMnO_4 . Методом перманганатометрии могут быть определены восстановители прямым титрованием, а косвенными приемами (титрованием по остатку или титрованием заместителя) – окислители и вещества, не изменяющие степени окисления.

Лабораторная работа 7

Стандартизация раствора перманганата калия

Цель работы: определение точной концентрации раствора KMnO_4 .

Сущность работы. Приготовление раствора перманганата калия точной концентрации путем растворения точной навески соли в определенном объеме раствора невозможно из-за протекания реакций окисления неконтролируемых примесей перманганатом калия. Поэтому готовят раствор приблизительно децимолярной концентрации, который выстаивается в течение нескольких дней, затем отфильтровывают выпавший осадок двуокиси марганца и наиболее часто стандартизуют раствор по оксалату аммония. Проводят прямое титрование раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ перманганатом калия в кислой среде, при этом протекает следующая химическая реакция:



Данная реакция является примером автокаталитической реакции, т. е. протекает медленно в отсутствие катализатора – ионов Mn^{2+} , которые образуются в результате самой реакции. Поэтому в начальный момент титрования необходим подогрев раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Титрование заканчивают, когда первая избыточная капля титранта (KMnO_4) окрашивает раствор в бледно-розовый цвет (безындикаторный способ фиксирования точки эквивалентности).

При проведении стандартизации раствора KMnO_4 будем использовать метод пипетирования, отбирая для титрования одну десятую часть раствора (используем, например, мерную колбу на 200,0 мл, а пипетку – на 20,00 мл). Исходя из объема титранта, который должен пойти на титрование (10–20 мл), рассчитаем необходимую навеску оксалата аммония:

$$m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = C\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M\left(\frac{1}{2} (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot 10^{-3} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}},$$

$$m_{\text{min}} = 0,1 \cdot 10 \cdot 71,06 \cdot 10^{-3} \cdot 200/20 = 0,71 \text{ г},$$

$$m_{\text{max}} = 0,1 \cdot 20 \cdot 71,06 \cdot 10^{-3} \cdot 200/20 = 1,42 \text{ г}.$$

Таким образом, для стандартизации раствора KMnO_4 необходимо взять навеску $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ массой от 0,7 до 1,4 г с использованием метода взвешивания по разности масс (см. лабораторную работу 2).

Аппаратура и реагенты:

- 1) весы аналитические типа АДВ-200(М);
- 2) бюретка объемом 25 мл – 1 шт.;
- 3) колба мерная объемом 200,0 мл (250,0 мл) – 1 шт.;
- 4) пипетка на 20,00 мл (25,00 мл) – 1 шт.;
- 5) колбы конические на 250 мл – 3 шт.;
- 6) пробирка весовая;
- 7) горелка газовая или электроплитка для нагрева;
- 8) раствор KMnO_4 0,1 молярной концентрации;
- 9) оксалат аммония безводный марки х. ч.;
- 10) раствор H_2SO_4 (1 : 4);
- 11) вода дистиллированная.

Методика работы. В химический стакан отбирают навеску оксалата аммония массой от 0,7 до 1,4 г, взвешенную на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Навеску оксалата аммония растворяют в химическом стакане в несколько приемов и с помощью воронки и стеклянной палочки количественно переносят в мерную колбу на 200,0 (250,0) мл. Доводят раствор до метки дистиллированной водой и перемешивают. С помощью пипетки емкостью 20,00 (25,00) мл отбирают аликвотные части раствора оксалата аммония в чистые колбы для титрования (пипетку предварительно ополаскивают этим же раствором). В каждую колбу добавляют 5 мл раствора H_2SO_4 (1:4) и нагревают до 80°C . Титруют в горячем виде раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски. Измеряют объем титранта, пошедший на титрование, с точностью до 0,01 мл. Проводят пять параллельных определений.

Молярную концентрацию эквивалента KMnO_4 рассчитывают по формуле

$$C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = \frac{m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 10^3 \cdot V_a}{V(\text{KMnO}_4) \cdot M\left(\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot V_k}.$$

Экспериментальные данные заносят в табл. 2.7.

Проводят статистическую обработку экспериментальных данных (см. п. 1.5.2) и заполняют таблицу, аналогичную табл. 2.3.

Формулируют вывод. Результаты анализа представляют в виде среднего арифметического значения с вычисленным доверительным интервалом: $C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = C_{\text{ср}}\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \pm$, моль/л.

Таблица 2.7

Экспериментальные данные

Результаты взвешивания	№	V(KMnO ₄), мл	C($\frac{1}{5}$ KMnO ₄), моль/л
Масса пробирки	1		
до отсыпания - _ _ _ _	2		
Масса пробирки	3		
после отсыпания - _ _ _ _	4		
Навеска (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ - _ _ _ _	5		

Лабораторная работа 8

Определение массовой доли железа (II) в техническом образце соли Мора

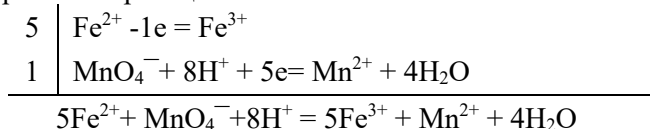
Цель работы: определение массовой доли Fe(II) в образце соли Мора методом отдельных навесок.

Сущность работы. Соль Мора имеет формулу FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O, однако состав ее может меняться в зависимости от условий хранения и получения, поэтому массовая доля Fe(II) в образце также будет изменяться.

Ионы железа (II) достаточно легко окисляются до Fe(III) раствором перманганата калия в кислой среде, поскольку стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары Fe³⁺/Fe²⁺ равен 0,77 В, а для пары MnO₄⁻/Mn²⁺ составляет 1,51 В.

Прием титрования – прямое титрование. Метод титрования – метод отдельных навесок.

Уравнение реакции:



В соответствии с приведенным уравнением молярные массы эквивалентов железа (II) и соли Мора равны их относительным молярным массам: M(Fe) = 55,85 г/моль; M[(NH₄)₂SO₄·FeSO₄·6H₂O] = 392,1 г/моль.

Расчет навески соли Мора, необходимой для титрования, проводят по основному уравнению титриметрии (1.28), полагая, что на титрование будет затрачено от 10 до 20 мл раствора KMnO₄:

$$m_{\min} = 0,1 \cdot 10 \cdot 392,1 \cdot 10^{-3} \approx 0,4 \text{ г};$$

$$m_{\max} = 0,1 \cdot 20 \cdot 392,1 \cdot 10^{-3} \approx 0,8 \text{ г}.$$

Аппаратура и реагенты:

- 1) весы аналитические типа АДВ-200(М);
- 2) бюретка объемом 25 мл – 1 шт.;
- 3) пробирка весовая;
- 4) колбы конические на 250 мл – 5 шт.;
- 5) титрованный раствор KMnO_4 ;
- 6) образец технической соли Мора;
- 7) раствор H_2SO_4 (1 : 4);
- 8) вода дистиллированная.

Методика работы. В пять пронумерованных конических колб для титрования отбирают навески соли Мора массой от 0,4 до 0,8 г, взвешенные на аналитических весах с точностью до 0,0001 г с использованием метода последовательного отсыпания (см. лабораторную работу 2). Растворяют в 50 мл дистиллированной воды и добавляют по 5 мл раствора H_2SO_4 (1:4). Титруют стандартным раствором KMnO_4 до появления устойчивой бледно-розовой окраски от первой избыточной капли титранта. Замеряют объем титранта, пошедший на титрование, – $V(\text{KMnO}_4)$.

Рассчитывают содержание $\text{Fe}(\text{II})$ в граммах по уравнению (1.28), а массовую долю – в процентах по формуле

$$(\text{Fe}^{2+}) = \frac{C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) V(\text{KMnO}_4) M(\text{Fe}^{2+}) 10^{-3} 100\%}{m(\text{С.М.})},$$

где $m(\text{С.М.})$ – масса навески соли Мора.

Экспериментальные данные заносят в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Экспериментальные данные

№ П/П	m_1 , г (масса пробирки до отсыпания)	m_2 , г (масса пробирки после отсыпания)	$m(\text{С.М.})$, г (навеска соли Мора)	$V(\text{KMnO}_4)$, мл	$\omega(\text{Fe}^{2+})$, %
1					
2					
3					
4					
5					

Вычисляют погрешность определения (см. п. 1.5.2 и табл. 2.3).

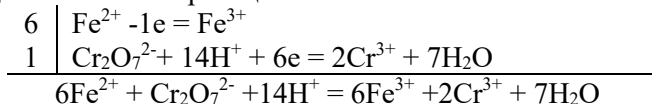
Формулируют вывод. Результаты анализа представляют в виде среднего арифметического значения $\omega(\text{Fe})$ с вычисленным доверительным интервалом: $\omega(\text{Fe}^{2+}) = \omega_{\text{ср}}(\text{Fe}^{2+}) \pm \text{ , \%}$.

Лабораторная работа 9

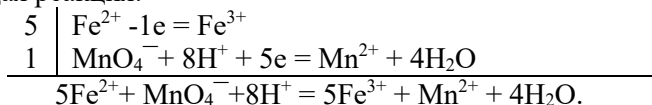
Перманганатометрическое определение содержания окислителей

Цель работы: определение массы дихромата калия в исследуемом растворе.

Сущность работы. Поскольку прямое взаимодействие между растворами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и KMnO_4 невозможно (оба вещества – окислители), то используют метод обратного титрования (титрование по остатку). В качестве вспомогательного реагента при этом используют раствор соли Мора, содержащий восстановитель – ионы $\text{Fe}(\text{II})$. К раствору дихромата калия добавляют определенное количество раствора соли Мора в избытке по отношению к $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Между ними протекает следующая химическая реакция:



При этом раствор приобретает зеленую окраску за счет образования ионов Cr^{3+} . В растворе остается остаток непрореагировавшей соли Мора, который титруют стандартизованным раствором KMnO_4 до появления серой окраски раствора (наложение зеленой окраски Cr^{3+} и розовой от первой избыточной капли KMnO_4). В растворе протекает следующая реакция:



Молярная масса эквивалента дихромата калия составляет $M(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{6} M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{6} \cdot 294,2 = 49,03 \text{ г/моль}$. Поскольку концентрация раствора соли Мора неизвестна, то необходимо предварительно установить соотношение между растворами соли Мора и перманганата калия.

Расчет массы дихромата калия по результатам титрования проводят по формуле (1.30).

Аппаратура и реагенты:

- 1) бюретка объемом 25 мл – 1 шт.;
- 2) колба мерная объемом 200,0 (250,0) мл – 1 шт.;
- 3) пипетка на 20,00 (25,00) мл – 1 шт.;
- 4) колбы конические на 250 мл – 3 шт.;
- 5) титрованный раствор KMnO_4 ;
- 6) раствор H_2SO_4 (1:4);
- 7) раствор соли Мора;
- 8) вода дистиллированная.

Методика работы. Для установления соотношения между растворами соли Мора и перманганата калия в колбу для титрования с помощью бюретки отбирают 20,00 мл раствора соли Мора, добавляют 5 мл раствора H_2SO_4 (1:4) и титруют раствором KMnO_4 до бледно-розовой окраски раствора. Измеряют объем перманганата калия, пошедший на титрование, – $V^*(\text{KMnO}_4)$. Проводят три параллельных титрования и вычисляют среднее значение – $V^*_{\text{cp}}(\text{KMnO}_4)$.

Для определения окислителя в мерную колбу емкостью 200,0 мл (или 250,0 мл) получают у преподавателя раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, доводят содержимое мерной колбы до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают с помощью пипетки аликвоту $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ объемом 20,00 или 25,00 мл и помещают в колбу для титрования, добавляют 5 мл раствора H_2SO_4 (1:4) и 20,00 мл соли Мора. Раствор приобретает зеленую окраску, обусловленную образованием ионов Cr^{3+} . Остаток соли Мора, не вошедший в реакцию с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, оттитровывают раствором KMnO_4 до перехода окраски из зеленой в серую. Записывают объем титранта, пошедший на титрование, – $V(\text{KMnO}_4)$.

Проводят три параллельных определения.

Рассчитывают массу $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, содержащуюся в мерной колбе:

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) [V^*(\text{KMnO}_4)_{\text{cp}} - V(\text{KMnO}_4)] M\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) 10^{-3} \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}}, \text{ г.}$$

Полученные при выполнении работы данные заносят в табл. 2.9. Вычисляют среднее арифметическое массы дихромата калия и погрешность определения (см. п. 1.5.2 и табл. 2.3).

Формулируют вывод. Результаты анализа представляют в виде среднего арифметического значения $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_{\text{cp}}$ с вычисленным доверительным интервалом: $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = m_{\text{cp}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \pm \text{ , г.}$

Таблица 2.9

Экспериментальные данные

№	V*(KMnO ₄), мл	V* _{ср} (KMnO ₄), мл	V(KMnO ₄), мл	[V* _{ср} – V] (KMnO ₄), мл	m(K ₂ Cr ₂ O ₇), г
1					
2					
3					

Лабораторная работа 10

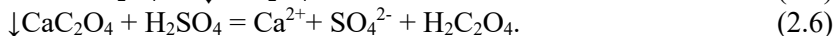
Перманганатометрическое определение содержания кальция (II)

Цель работы: определение массы Ca (II) в исследуемом растворе методом перманганатометрии.

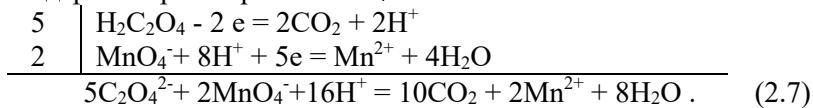
Сущность работы. Ионы Ca (II) не проявляют ни окислительных, ни восстановительных свойств и не могут непосредственно вступать в реакцию окисления–восстановления с KMnO₄, поэтому перманганатометрический метод определения кальция состоит в косвенном определении его путем титрования заместителя. В качестве вспомогательного реагента используют соли щавелевой кислоты.

При добавлении раствора оксалата аммония к исследуемому раствору, содержащему ионы Ca²⁺, выпадает осадок CaC₂O₄, который отфильтровывают, промывают и растворяют в серной кислоте.

Уравнения реакций:



Таким образом, ионы кальция замещают эквивалентным количеством щавелевой кислоты. Образовавшуюся щавелевую кислоту титруют стандартным раствором KMnO₄:



Фактор эквивалентности для оксалат-ионов в соответствии с реакцией (2.7) равен $\frac{1}{2}$. Ионы C₂O₄²⁻ и Ca²⁺ вступают в химическую реакцию

(2.5) в соотношении 1:1, поэтому молярная масса эквивалента кальция (II) составляет $M\left(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}\right) = \frac{1}{2}M(\text{Ca}^{2+}) = \frac{1}{2} \cdot 40,08 = 20,04 \text{ г/моль}$.

Расчет массы кальция в растворе проводят по формуле (1.29).

Аппаратура и реагенты:

- 1) бюретка объемом 25 мл – 1 шт.;
- 2) колба мерная объемом 200,0 (250,0) мл – 1 шт.;
- 3) пипетка на 20,00 (25,00) мл – 1 шт.;
- 4) мерный цилиндр на 50 мл;
- 5) колбы конические на 250 мл – 6 шт.;
- 6) воронка для фильтрования;
- 7) фильтровальная бумага марки «синяя лента»;
- 8) пробирка;
- 9) газовая горелка или электроплитка для нагрева;
- 10) титрованный раствор KMnO_4
- 11) раствор HCl (1:1);
- 12) раствор оксалата аммония $\approx 0,5$ М концентрации;
- 13) раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1:5);
- 14) раствор H_2SO_4 (1:4);
- 15) раствор метилового оранжевого;
- 16) раствор AgNO_3 в HNO_3 ;
- 17) вода дистиллированная.

Методика работы. В мерную колбу емкостью 200,0 или 250,0 мл получают у преподавателя исследуемый раствор, содержащий ионы Ca (II), добавляют мерным цилиндром 20–25 мл HCl (1:1) и доводят содержимое колбы дистиллированной водой до метки. С помощью пипетки отбирают в колбу для титрования аликвоту (20,00 или 25,00 мл) приготовленного раствора, добавляют 10 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 1–2 капли метилового оранжевого. Смесь нагревают до 70–80 °С и медленно по каплям прибавляют раствор аммиака (1:5), постоянно перемешивая, до изменения окраски индикатора из красной в желтую.

Для полного выделения и созревания осадка CaC_2O_4 необходимо дать осадку отстояться в течение 30 мин, при этом раствор остывает до комнатной температуры. После этого осадок отфильтровывают методом декантации через плотный фильтр (с синей лентой) и промывают на фильтре холодной дистиллированной водой для удаления избытка оксалата аммония и хлорид-ионов. Отсутствие хлорид-ионов проверяют в отдельной пробе фильтрата с помощью раствора AgNO_3 в азотной кислоте. Если проба мутнеет, то осадок продолжают промывать дистиллированной водой.

Далее промытый осадок вместе с фильтром помещают в колбу, в которой велось осаждение CaC_2O_4 , и растворяют в 20 мл теплой H_2SO_4 (1:4). Содержимое колбы нагревают до 80°C и титруют перманганатом калия до появления бледно-розовой окраски, измеряют объем KMnO_4 , пошедший на титрование, – $V(\text{KMnO}_4)$.

Проводят три параллельных опыта и рассчитывают содержание Ca (II) в анализируемом растворе по формуле

$$m(\text{Ca}^{2+}) = C\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}\right) \cdot 10^{-3} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}}.$$

Полученные экспериментальные данные заносят в табл. 2.10.

Таблица 2.10

Экспериментальные данные

№	$V(\text{KMnO}_4)$, мл	$m(\text{Ca}^{2+})$, г	$m_{\text{ср}}(\text{Ca}^{2+})$, г
1			
2			
3			

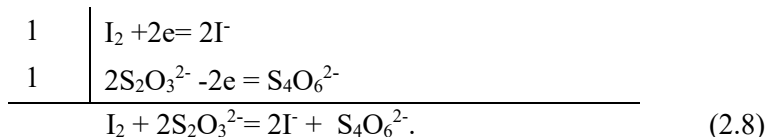
Вычисляют погрешность определения (см. п. 1.5.2 и табл. 2.3).

Формулируют вывод. Результаты анализа представляют в виде среднего арифметического значения $m_{\text{ср}}(\text{Ca}^{2+})$ с вычисленным доверительным интервалом: $m(\text{Ca}^{2+}) = m_{\text{ср}}(\text{Ca}^{2+}) \pm$, г.

2.2.2. Йодометрическое титрование

Йодометрические методы основаны на протекании полуреакции $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$, $E^\circ_{\text{I}_2/2\text{I}} = 0,5345$ В. Кристаллический йод малорастворим в воде, поэтому обычно в качестве стандартного раствора применяют его раствор в KI. При этом образуются ионы $[\text{I}_3]^-$. Нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы $[\text{I}_3]^-/3\text{I}^-$ равен 0,5355 В, т. е. практически $E^\circ_{\text{I}_2/2\text{I}} = E^\circ_{[\text{I}_3]^-/3\text{I}^-}$. Йодометрические определения делят на две категории – прямые и косвенные. Прямое титрование проводят для тех веществ, окислительно-восстановительный потенциал которых меньше $E^\circ_{\text{I}_2/2\text{I}}$ ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , S^{2-} , CN^- , SCN^- , HCHO , N_2H_4 , As_3^{3-} , Cr^{2+} и др.). Поскольку стандартный потенциал $\text{I}_2/2\text{I}^-$ невелик, то прямые методы находят ограниченное применение. Вещества, которые относятся к группе окислителей (окислительно-восстановительный потенциал систем которых больше $E^\circ_{\text{I}_2/2\text{I}}$), опре-

деляют косвенными методами. В косвенных методах наиболее часто используют прием титрования заместителя. К определяемому окислителю добавляют избыток йодида калия. Выделившийся при этом в эквивалентном количестве йод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (тиотриоксосульфата (VI) натрия), при этом протекает следующая реакция:



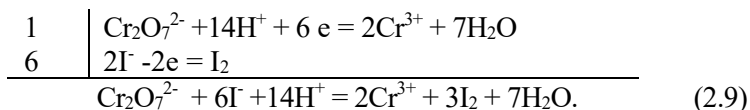
Точку эквивалентности при йодометрических определениях устанавливают с помощью крахмала, который является специфическим индикатором на йод в результате образования интенсивно окрашенного йодкрахмального соединения сине-фиолетового цвета. Титрование ведут без нагревания из-за летучести йода и понижения чувствительности крахмала к I_2 ($[\text{I}_3]^-$). Значение pH раствора не должно превышать 9. При более высоких значениях pH образуется гипойодид, который способен окислить $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до SO_4^{2-} , поскольку обладает более высоким окислительно-восстановительным потенциалом.

Лабораторная работа 11

Стандартизация раствора тиосульфата натрия

Цель работы: определение точной концентрации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Сущность работы. В методе йодометрии тиосульфат натрия выступает в качестве восстановителя (стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ равен + 0,09 В). Реакция окисления $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ протекает в соответствии со следующей схемой: $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2\text{e}^- = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. Молярная масса эквивалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ будет равна его молярной массе, т. е. 248,2 г/моль. Поскольку тиосульфат натрия реагирует с компонентами атмосферного воздуха (CO_2 и O_2), то при хранении раствора его концентрация будет изменяться. Точную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ устанавливают по дихромату калия. К раствору, содержащему известную массу $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, добавляют в избытке раствор йодида калия, при этом протекает следующая химическая реакция:



Выделившийся по реакции (2.9) йод в количестве, эквивалентном дихромату калия, оттитровывают раствором тиосульфата натрия (см. реакцию (2.8)), применяя в качестве индикатора крахмал. При проведении стандартизации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ используют метод пипетирования, отбирая для титрования одну десятую часть раствора (например, мерная колба на 200,0 мл, а пипетка – на 20,00 мл). Исходя из объема титранта (10–20 мл), который должен пойти на титрование йода, рассчитывают необходимую навеску дихромата калия:

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot 10^{-3} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}}, (\text{г}),$$

$$m_{\min} = 0,1 \cdot 10 \cdot 49,03 \cdot 10^{-3} \cdot 200 / 20 = 0,49 \text{ г},$$

$$m_{\max} = 0,1 \cdot 20 \cdot 49,03 \cdot 10^{-3} \cdot 200 / 20 = 0,98 \text{ г}.$$

Таким образом, для стандартизации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ необходимо взять на аналитических весах точную навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ массой от 0,49 до 0,98 г с применением метода взвешивания по разности масс (см. лабораторную работу 2).

Аппаратура и реагенты:

- 1) весы аналитические типа АДВ-200(М);
- 2) бюретка объемом 25 мл – 1 шт.;
- 3) колба мерная объемом 200,0 мл (250,0 мл) – 1 шт.;
- 4) пипетка на 20,00 мл (25,00 мл) – 1 шт.;
- 5) колбы конические на 250 мл – 3 шт.;
- 6) пробирка весовая;
- 7) 15 % раствор KI;
- 8) раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 молярной концентрации;
- 9) дихромат калия марки х.ч.;
- 10) H_2SO_4 (1:4);
- 11) вода дистиллированная.

Методика работы. В химический стаканчик взвешивают методом отсыпания навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ массой от 0,49 до 0,98 г с точностью до 0,0001 г. Количественно переносят навеску дихромата калия в мерную колбу на 200,0 или 250,0 мл, доводят раствор до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Отбирают пипеткой 20,00 или 25,00 мл приготовленного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, аликвоту переносят в колбу для титрования, вливают в колбу

10 мл 15 % раствора йодида калия и добавляют 5 мл раствора H_2SO_4 (1:4). Колбу прикрывают часовым стеклом (листом бумаги) и выдерживают в темном месте в течение 10 мин для полного протекания реакции (2.9).

Бюретку дважды промывают и заполняют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Титруют выделившийся по реакции (2.9) йод раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтой окраски, после чего титруемый раствор приблизительно в два раза разбавляют дистиллированной водой, добавляют индикатор – крахмал (при этом раствор синее) и продолжают титрование до исчезновения синей окраски, не появляющейся вновь в течение 30 с. Измеряют объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование, – $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

Делают три параллельных определения.

Рассчитывают концентрацию раствора тиосульфата натрия по уравнению

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 10^3 \cdot V_a}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot V_k}.$$

Экспериментальные данные заносят в табл. 2.11.

Таблица 2.11

Экспериментальные данные

Результаты взвешивания	№	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл	$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, моль/л
Масса пробирки до отсыпания - -----	1		
Масса пробирки после отсыпания - -----	2		
Навеска $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - -----	3		

Проводят статистическую обработку экспериментальных данных (см. п. 1.5.2) и заполняют таблицу, аналогичную табл. 2.3.

Формулируют вывод. Результаты анализа представляют в виде среднего арифметического значения с вычисленным доверительным интервалом: $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C_{\text{ср}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \pm$, моль/л.

Лабораторная работа 12
Стандартизация раствора йода

Цель работы: определение точной концентрации раствора йода.

Сущность работы сводится к прямому титрованию определенного объема раствора тиосульфата натрия раствором йода, при этом протекает реакция, представленная уравнением (2.8).

Точку эквивалентности фиксируют с помощью специфического индикатора – крахмала, который образует с йодом интенсивно окрашенное в синий цвет соединение.

Аппаратура и реагенты:

- 1) бюретка объемом 25 мл – 1 шт.;
- 2) колбы конические на 250 мл – 3 шт.;
- 3) раствор йода 0,1 молярной концентрации;
- 4) стандартный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- 5) раствор крахмала;
- 6) вода дистиллированная.

Методика работы. Бюретку на 25,00 мл промывают дистиллированной водой и два раза титрантом (раствором йода), затем заполняют ее титрантом (включая стеклянный наконечник), не допуская появления пузырьков воздуха. Устанавливают уровень раствора йода в бюретке на нулевом делении шкалы по верхней границе водного мениска, так как титрант имеет интенсивную коричневую окраску. Пипеткой на 20,00 мл отбирают последовательно три аликвоты стандартного раствора тиосульфата натрия, которые вливают в три чистые конические колбы для титрования, предварительно ополоснутые дистиллированной водой ($V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$).

В каждую колбу добавляют приблизительно по 2–3 мл раствора крахмала. Содержимое колб поочередно титруют раствором йода до появления синей окраски, устойчивой в течение 20 с. Измеряют объем йода $V(\text{I}_2)$, пошедший на титрование, с точностью до второго знака после запятой.

Поскольку в точке эквивалентности выполняется закон эквивалентов, в соответствии с которым $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C(\frac{1}{2} \text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2)$, то молярную концентрацию эквивалента йода вычисляют по формуле

$$C(\frac{1}{2} \text{I}_2) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{I}_2)}.$$

Экспериментальные данные заносят в табл. 2.12.

Таблица 2.12

Экспериментальные данные

№	V(I ₂), мл	C($\frac{1}{2}$ I ₂), моль/л	C _{ср} ($\frac{1}{2}$ I ₂), моль/л
1			
2			
3			

Вычисляют погрешность определения (см. п. 1.5.2 и табл. 2.3).

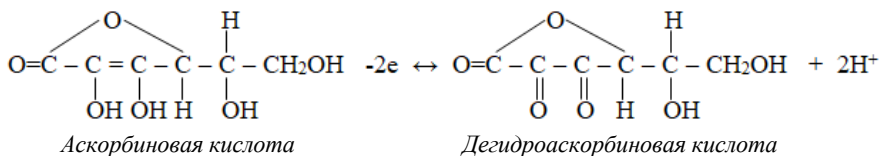
Формулируют вывод. Результаты анализа представляют в виде среднего арифметического значения C_{ср}($\frac{1}{2}$ I₂) с вычисленным доверительным интервалом: C($\frac{1}{2}$ I₂) = C_{ср}($\frac{1}{2}$ I₂) ± , моль/л.

Лабораторная работа 13

Йодометрическое определение содержания аскорбиновой кислоты

Цель работы: определение массы аскорбиновой кислоты в составе фармакопейного препарата.

Сущность работы. Аскорбиновая кислота (C₆H₈O₆) представляет собой лактон ненасыщенной гексоновой кислоты. Несмотря на отсутствие карбоксильной группы, вследствие наличия двойной связи в соседстве с двумя гидроксильными группами это соединение обладает кислотными свойствами (K₁ = 6,8·10⁻⁵ и K₂ = 2,7·10⁻¹²). Аскорбиновая кислота (АК) обладает достаточно сильно выраженной восстановительной способностью, легко и обратимо окисляется до дегидроаскорбиновой кислоты (ДГАК), представляющей собой кетон:



Формальный окислительно-восстановительный потенциал системы зависит от pH:

pH	1,05	7,00	8,70
Е _{ДГАК/АК} , В	+ 0,326	+ 0,185	+ 0,0126

При действии умеренных окислителей (например, солей железа(III), ртути(II), а также йода) аскорбиновая кислота окисляется до дегидроаскорбиновой кислоты. В этом случае молярная масса эквивалента АК равна $\frac{1}{2} M(C_6H_8O_6)$, что составляет 88,06 г/моль. Более

сильными окислителями АС окисляется до щавелевой кислоты.

Йодометрическое определение аскорбиновой кислоты представляет собой характерный пример прямого титрования анализируемого вещества стандартным раствором йода с применением метода отдельных навесок. Титрование АК обычно проводят в достаточно кислой среде, так как в щелочном растворе окисление ее протекает не строго в стехиометрическом соотношении, поскольку образующаяся ДГАК в этих условиях способна окисляться далее, вплоть до щавелевой кислоты.

В процессе титрования протекает следующая химическая реакция: $C_6H_8O_6 + I_2 = C_6H_6O_6 + 2HI$.

Точку эквивалентности фиксируют с помощью специфического индикатора – крахмала, который образует с первой избыточной каплей йода светло-синее окрашивание раствора.

Аппаратура и реагенты:

- 1) бюретка объемом 25 мл – 1 шт.;
- 2) колбы конические на 250 мл – 3 шт.;
- 3) раствор йода с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л;
- 4) раствор серной кислоты концентрацией 2 моль/л;
- 5) фармакопейный препарат, содержащий аскорбиновую кислоту;
- 6) раствор крахмала;
- 7) вода дистиллированная.

Методика работы. Бюретку на 25,00 мл промывают дистиллированной водой и два раза титрантом (раствором йода в KI), затем заполняют ее титрантом (включая стеклянный наконечник), не допуская появления пузырьков воздуха. Устанавливают уровень раствора йода в бюретке на нулевом делении шкалы по верхней границе водного мениска, так как титрант имеет интенсивную коричневую окраску. В три чистые колбы для титрования помещают фармакопейный препарат, содержащий от 50 до 100 мг аскорбиновой кислоты (две таблетки препарата «Аскорбиновая кислота с сахаром» или одно драже препа-

рата «Аскорбиновая кислота. Драже»), добавляют приблизительно 50 мл дистиллированной воды и 10 мл 2 М раствора H_2SO_4 . Раствор тщательно перемешивают до полного растворения фармакопейного препарата.

В каждую колбу добавляют по 2–3 мл раствора крахмала. Содержимое колб поочередно титруют раствором йода до появления светло-синей окраски, устойчивой в течение 20 с. Измеряют объем йода $V(\text{I}_2)$, пошедший на титрование, с точностью до второго знака после запятой. Вычисляют массу АК, содержащуюся в фармакопейном препарате:

$$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = C\left(\frac{1}{2} \text{I}_2\right) \cdot V(\text{I}_2) \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\right), \text{ мг.}$$

Экспериментальные данные заносят в табл. 2.13.

Таблица 2.13

Экспериментальные данные

№	$V(\text{I}_2)$, мл	$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$, мг	$m_{\text{ср}}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$, мг
1			
2			
3			

Вычисляют погрешность определения (см. п. 1.5.2 и табл. 2.3).

Формулируют вывод. Результаты анализа представляют в виде

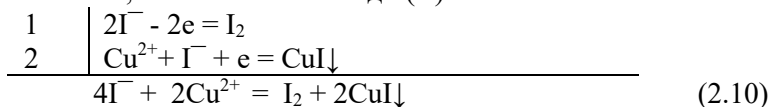
$$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = m_{\text{ср}}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \pm \text{ , мг.}$$

Лабораторная работа 14

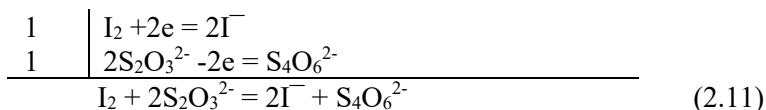
Йодометрическое определение содержания меди (II)

Цель работы: определение массы меди (II) в анализируемом растворе.

Сущность работы. При йодометрическом определении меди (II) используют прием титрования заместителя. К раствору меди (II) добавляют раствор иодида калия в избытке, при этом образуется осадок малорастворимого йодида меди (I) белого цвета и выделяется йод в количестве, эквивалентном меди (II):



Выделившийся йод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия:



Из закона эквивалентных соотношений следует, что в соответствии с реакцией (2.10): $n(\frac{1}{z_1} \text{Cu}^{2+}) = n(\frac{1}{z_2} \text{I}_2)$, а по реакции (2.11):

$$n(\frac{1}{z_2} \text{I}_2) = n(\frac{1}{z_3} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3). \text{ Следовательно, } n(\frac{1}{z_1} \text{Cu}^{2+}) = n(\frac{1}{z_3} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3),$$

причем $z_1 = z_3 = 1$. Это позволяет для расчета массы меди (II) в растворе использовать уравнение (1.28). Молярная масса эквивалента Cu (II) составляет 63,55 г/моль.

Исходя из значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов систем $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ = 0,15 \text{ В}$; $E_{\text{I}_2/2\text{I}}^\circ = 0,54 \text{ В}$, реакция (2.10) должна протекать в обратном направлении, но образующиеся ионы меди (I) взаимодействуют с йодид-ионами, находящимися в растворе в избыточном количестве, с образованием малорастворимого соединения CuI. Образование осадка CuI приводит к существенному возрастанию потенциала системы $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ$. Подтвердим это соответствующими расчетами.

Формальный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ можно представить в виде

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]},$$

при $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^+] = 0,1 \text{ моль/л}$ $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ = 0,15 \text{ В}$.

При добавлении в раствор йодид-ионов происходит образование малорастворимого соединения йодида меди (I), поэтому равновесную концентрацию ионов Cu^+ можно выразить через константу растворимости $K_s(\text{CuI})$:

$$[\text{Cu}^+] = \frac{K_s(\text{CuI})}{[\text{I}^-]}, \text{ тогда } E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{K_s(\text{CuI})}.$$

Для расчетов примем $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{I}^-] = 0,1 \text{ моль/л}$; из справочника найдем $K_s(\text{CuI}) = 1,1 \cdot 10^{-12}$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ = 0,15 \text{ В}$. После подстановки значений получим

$$E = 0,15 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,1 \cdot 0,1}{1,1 \cdot 10^{-12}} = 0,74 \text{ В}.$$

Таким образом, образование малорастворимого иодида меди (I) приводит к существенному увеличению потенциала системы $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, который становится выше потенциала редокс-пары $\text{I}_2/2\text{I}^-$, что обуславливает протекание реакции (2.10) в прямом направлении.

Аппаратура и реагенты:

- 1) бюретка объемом 25 мл – 1 шт.;
- 2) колба мерная объемом 200,0 (250,0) мл – 1 шт.;
- 3) пипетка на 20,00 мл (25,00 мл) – 1 шт.;
- 4) колбы конические на 250 мл – 3 шт.;
- 5) титрованный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- 6) 15 % раствор KI;
- 7) раствор крахмала;
- 8) вода дистиллированная.

Методика работы. В мерную колбу емкостью 200,0 или 250,0 мл получают у преподавателя раствор соли Cu (II), доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают.

С помощью пипетки отбирают аликвоты (20,00 или 25,00 мл) приготовленного раствора и помещают в три колбы для титрования, добавляют в каждую по 5 мл 15 % раствора KI. Выдерживают приготовленный раствор в течение 5 мин в темном месте для полного протекания реакции (2.10). С целью предотвращения потерь выделяющегося йода колбы прикрывают часовым стеклом (листом бумаги).

Затем раствор в колбе титруют стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до светло-желтой окраски. Прерывают титрование, добавляют 1–2 мл крахмала (при этом раствор синее) и продолжают титрование до исчезновения синей окраски, не появляющейся вновь в течение 30 с. Измеряют объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование. Делают три параллельных титрования.

Рассчитывают массу Cu(II) по формуле

$$m(\text{Cu}^{2+}) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Cu}^{2+}) \cdot 10^{-3} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}}.$$

Данные заносят в табл. 2.14.

Таблица 2.14

Экспериментальные данные

№	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл	$m(\text{Cu}^{2+})$, г	$m_{\text{ср}}(\text{Cu}^{2+})$, г
1			
2			
3			

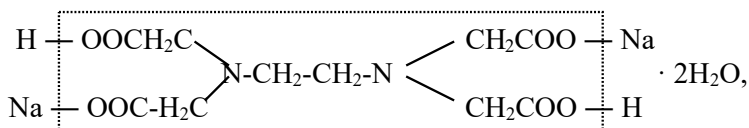
Вычисляют погрешность определения (см. п. 1.5.2 и табл. 2.3).

Формулируют вывод. Результаты анализа представляют в виде среднего арифметического значения массы Cu^{2+} , содержащейся в мерной колбе, с вычисленным доверительным интервалом:

$$m(\text{Cu}^{2+}) = m_{\text{ср}}(\text{Cu}^{2+}) \pm \text{ , г.}$$

2.3. Комплексонометрическое титрование

В комплексонометрических определениях используют реакции комплексообразования. Титрантами служат аминополикарбоновые кислоты и их соли, получившие название комплексонов. Наиболее часто применяемым титрантом данного типа является двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, трилон Б, комплексон III):

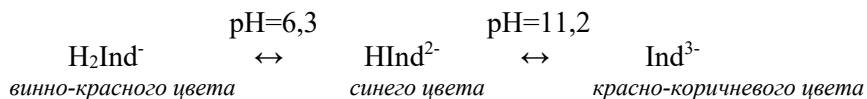


которую принято записывать в форме $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

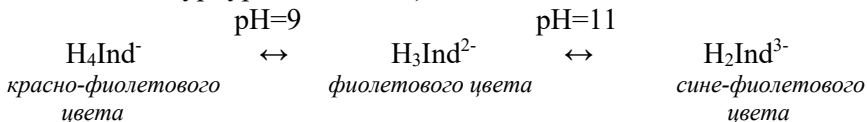
ЭДТА, как и другие комплексоны, образует внутрикомплексные соединения со многими металлами – комплексолаты. Получающиеся соединения отличаются большой устойчивостью и имеют строго определенный состав, в котором соотношение иона металла и лиганда составляет 1:1.

В качестве индикаторов при комплексонометрическом титровании используют органические красители – металл-индикаторы. Индикаторы комплексонометрии, подобно комплексонам, также образуют с ионами металлов внутрикомплексные соединения, которые по условиям титрования должны быть менее устойчивыми, чем комплексы определяемого иона металла с комплексоном. Образование устойчивых комплексных соединений зависит от pH раствора. Устойчивость комплексолатов и комплексов ионов металлов с индикаторами, а также окраска индикаторов зависят от pH среды, поэтому pH раствора в ходе определения поддерживается постоянной с помощью буферных растворов.

Примером металл-индикатора является кислотный хромоген черный специальный, или эриохромчерный Т (ЭХЧТ):



Другой распространенный металл-индикатор – мурексид (аммонийная соль пурпурной кислоты):



Методом прямого комплексонометрического титрования определяют Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Th(VI) , Al^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и некоторые другие катионы.

В тех случаях, когда невозможно провести прямое титрование определяемого катиона (нет подходящего индикатора, в буферном растворе катионы образуют осадок, или реакция комплексообразования протекает медленно), используют метод обратного титрования. К анализируемому раствору прибавляют точно измеренный объем стандартного раствора комплексона, нагревают до кипения для завершения реакции комплексообразования, а затем при комнатной температуре оттитровывают избыток комплексона стандартным раствором MgSO_4 или ZnSO_4 . Для установления точки эквивалентности применяют металл-индикатор, реагирующий на ионы магния или цинка.

При вычислении молярной массы эквивалентов в случае прямого, обратного титрования и титрования заместителя исходят из постоянства стехиометрического соотношения «ион металла – комплексон» (1:1). Молярная масса эквивалента динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты равна молярной массе ЭДТА : $M(\text{ЭДТА}) = 372,2$ г/моль; соответственно при комплексонометрических определениях $M(\frac{1}{z} \text{Me}^{n+}) = M(\text{Me}^{n+})$.

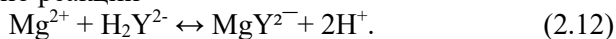
Лабораторная работа 15

Стандартизация раствора ЭДТА

Цель работы: определение точной концентрации раствора ЭДТА.

Сущность работы. Точную концентрацию раствора ЭДТА устанавливают по стандартному раствору соли магния, приготовленному из фиксаналя. Определение основано на прямом титровании стандартного раствора соли магния раствором ЭДТА в присутствии

индикатора ЭХЧТ. Индикатор образует с ионами магния при $\text{pH} > 8$ комплексное соединение винно-красного цвета. При титровании раствором ЭДТА в точке эквивалентности винно-красная окраска переходит в синюю, характерную для свободного индикатора. В результате титрования ионов магния (II) раствором ЭДТА происходит образование комплекса MgY^{2-} по реакции



В результате протекания реакции комплексообразования происходит освобождение ионов водорода, что приводит к закислению реакционной среды и может сдвинуть указанное равновесие влево, т.е. в сторону разрушения комплекса. Чтобы избежать этого, pH среды поддерживают с помощью аммиачного буферного раствора.

Аппаратура и реагенты:

- 1) фиксанал $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,05 моль/л;
- 2) мерная колба на 1,000 л – 1 шт.;
- 3) воронка 75 мм – 1 шт.;
- 4) бойки – 2 шт.;
- 5) бюретка объемом 25 мл – 1 шт.;
- 6) пипетка Мора на 25,00 мл – 1 шт.;
- 7) колбы конические на 250 мл – 3 шт.;
- 8) стаканчик на 100 мл – 1 шт.
- 9) раствор ЭДТА;
- 10) аммиачный буферный раствор ($\text{pH} \approx 9$);
- 11) индикатор ЭХЧТ;
- 12) вода дистиллированная.

Методика работы. Готовят стандартный раствор соли магния из фиксанала. Тщательно моют снаружи ампулу с солью магния (фиксанал), смывая этикетку (надпись) с его обозначением с помощью соды (карбоната натрия), ополаскивают не менее двух раз дистиллированной водой. В мерную колбу на 1,000 л вставляют воронку и помещают боек с «юбочкой». Придерживая рукой воронку, разбивают о боек ампулу с солью магния, затем, не вынимая ее из воронки, пробивают вторым бойком верхнюю сторону ампулы. Соль, содержащуюся в фиксанале, смывают дистиллированной водой в мерную колбу через воронку. Когда вся соль в нижней части ампулы растворится (будет перенесена в колбу), фиксанал переворачивают и продолжают промывать дистиллированной водой до полного освобождения ампу-

лы от соли. Чистую ампулу выбрасывают, промывают дистиллированной водой воронку, вынимают ее из колбы, доводят раствор в колбе до метки и перемешивают методом «пузыря». Приготовленный раствор, имеющий $C(\text{Mg}^{2+}) = 0,05000$ моль/л, отливают в чистый, сухой стаканчик и используют для отбора аликвот стандартного раствора соли магния с помощью пипетки на 20,00 или 25,00 мл – $V_{\text{ал}}(\text{Mg}^{2+})$.

В три колбы для титрования помещают аликвоты стандартного раствора соли магния, добавляют по 4–5 мл аммиачного буферного раствора, по половине лопаточки индикатора ЭХЧТ, при этом раствор приобретает винно-красную окраску. Поочередно титруют раствором ЭДТА до перехода окраски в синюю (без фиолетового оттенка). Вблизи точки эквивалентности добавляют титрант медленно, по каплям! Измеряют объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование, – $V(\text{ЭДТА})$.

Рассчитывают концентрацию ЭДТА:

$$C(\text{ЭДТА}) = \frac{C(\text{Mg}^{2+}) V_{\text{ал}}(\text{Mg}^{2+})}{V(\text{ЭДТА})}.$$

Результаты заносят в табл. 2.15.

Таблица 2.15

Экспериментальные данные

№	$V(\text{ЭДТА}), \text{мл}$	$C(\text{ЭДТА}), \text{моль/л}$	$C_{\text{ср}}(\text{ЭДТА}), \text{моль/л}$
1			
2			
3			

Вычисляют погрешность определения (см. п. 1.5.2 и табл. 2.3).

Формулируют вывод. Результаты анализа представляют в виде среднего арифметического значения $C_{\text{ср}}(\text{ЭДТА})$ с вычисленным доверительным интервалом: $C(\text{ЭДТА}) = C_{\text{ср}}(\text{ЭДТА}) \pm$, моль/л.

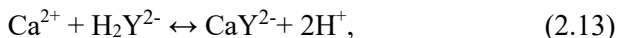
Лабораторная работа 16

Комплексонометрическое определение содержания кальция (II)

Цель работы: определение массы кальция (II) в анализируемом растворе.

Сущность работы. Комплексонометрическое определение кальция основано на прямом титровании его стандартным раствором ЭДТА в присутствии индикатора – мурексида. Индикатор образует с ионами кальция при $\text{pH} > 12$ комплексное соединение малиново-

красного цвета. При титровании раствором ЭДТА в точке эквивалентности красная окраска переходит в сине-фиолетовую, характерную для свободного индикатора. В результате титрования солей кальция раствором ЭДТА происходит образование комплекса CaY^{2-} и освобождение ионов водорода:



для связывания которых титрование проводят в щелочной среде в присутствии едкого натра.

Аппаратура и реагенты:

- 1) бюретка на 25 мл – 1 шт.;
- 2) колба мерная объемом 200,0 мл (250,0 мл) – 1 шт.;
- 3) пипетка на 20,00 (25,00) мл – 1 шт.;
- 4) колбы конические на 250 мл – 3 шт.;
- 5) стандартный раствор ЭДТА;
- 6) раствор 2н NaOH;
- 7) индикатор – мурексид;
- 8) вода дистиллированная.

Методика работы. В мерную колбу емкостью 200,0 или 250,0 мл получают у преподавателя раствор с неизвестным содержанием Ca^{2+} , доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. С помощью пипетки отбирают аликвоту (20,00 или 25,00 мл) анализируемого раствора, помещают в колбу для титрования, добавляют по каплям 3 мл 2н раствора NaOH (избегают выпадения осадка!) и половину лопаточки индикатора мурексида. Раствор приобретает красную окраску. Титруют раствором ЭДТА до перехода окраски в сине-фиолетовую. Вблизи точки эквивалентности добавляют титрант медленно, по каплям!

Измеряют объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование, – $V(\text{ЭДТА})$.

Проводят не менее трех параллельных определений.

Рассчитывают содержание Ca(II) по формуле

$$m(\text{Ca}^{2+}) = C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{Ca}^{2+}) \cdot 10^{-3} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}}.$$

Результаты заносят в табл. 2.16.

Таблица 2.16

Экспериментальные данные

№	V(ЭДТА), мл	m(Ca ²⁺), г	m _{ср} (Ca ²⁺), г
1			
2			
3			

Вычисляют погрешность определения (см. п. 1.5.2 и табл. 2.3).

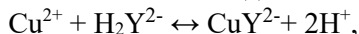
Формулируют вывод. Результаты анализа представляют в виде среднего арифметического значения $m_{\text{ср}}(\text{Ca}^{2+})$ с вычисленным доверительным интервалом: $m(\text{Ca}^{2+}) = m_{\text{ср}}(\text{Ca}^{2+}) \pm \text{ , г.}$

Лабораторная работа 17

Комплексонометрическое определение массовой концентрации меди (II) в анализируемом растворе

Цель работы: определение массовой концентрации меди (II) в анализируемом растворе.

Сущность работы. Комплексонометрическое определение меди (II) основано на прямом титровании ее стандартным раствором ЭДТА в присутствии индикатора мурексид. Индикатор образует с ионами меди при pH ≈ 9 комплексное соединение желтого цвета. При титровании раствором ЭДТА в точке эквивалентности окраска переходит в сине-фиолетовую, характерную для свободного индикатора. В результате титрования солей меди (II) раствором ЭДТА происходит образование комплекса CuY^{2-} и освобождение ионов водорода:



для связывания последних титрование проводят в аммиачном буферном растворе.

Аппаратура и реагенты:

- 1) бюретка на 25 мл – 1 шт.;
- 2) колба мерная объемом 200,0 мл (250,0 мл) – 1 шт.;
- 3) пипетка на 20,00 мл (25,00 мл) – 1 шт.;
- 4) колбы конические на 250 мл – 3 шт.;
- 5) стандартный раствор ЭДТА;
- 6) аммиачный буферный раствор с pH ≈ 9;
- 7) индикатор – мурексид;
- 8) вода дистиллированная.

Методика работы. В мерную колбу емкостью 200,0 или 250,0 мл получают у преподавателя раствор с неизвестной концентрацией Cu^{2+} , доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

С помощью пипетки отбирают аликвоту (20,00 или 25,00 мл) раствора соли меди (II) и помещают в колбу для титрования, разбавляют приблизительно до 50 мл дистиллированной водой, добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и половину лопаточки индикатора мурексида. Раствор приобретает зеленую окраску (наложение желтой окраски комплекса меди (II) с мурексидом и сине-фиолетовой окраски аммиаката меди). Титруют раствором ЭДТА до перехода окраски в сине-фиолетовую. Вблизи точки эквивалентности титруют медленно, по каплям! Измеряют объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование, – $V(\text{ЭДТА})$.

Проводят не менее трех параллельных определений.

Рассчитывают массовую концентрацию ионов меди (II) в анализируемом растворе по формуле

$$T(\text{Cu}^{2+}) = \frac{C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{Cu}^{2+}) \cdot 10^{-3}}{V_a}, \text{ г/мл.}$$

Результаты заносят в табл. 2.17.

Таблица 2.17

Экспериментальные данные

№	$V(\text{ЭДТА})$, мл	$T(\text{Cu}^{2+})$, г/мл	$T_{\text{ср}}(\text{Cu}^{2+})$, г/мл
1			
2			
3			

Вычисляют погрешность определения массовой концентрации Cu^{2+} (см. п. 1.5.2 и табл. 2.3).

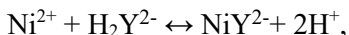
Формулируют вывод. Результаты анализа представляют в виде среднего арифметического значения $T_{\text{ср}}(\text{Cu}^{2+})$ с вычисленным доверительным интервалом: $T(\text{Cu}^{2+}) = T_{\text{ср}}(\text{Cu}^{2+}) \pm$, г/мл.

Лабораторная работа 18

Комплексонометрическое определение массовой концентрации никеля (II) в анализируемом растворе

Цель работы: определение массовой концентрации никеля (II) в анализируемом растворе.

Сущность работы. Комплексонометрическое определение никеля (II) основано на прямом титровании его стандартным раствором ЭДТА в присутствии индикатора мурексида. Индикатор образует с ионами никеля (II) при $\text{pH} \approx 9$ комплексное соединение желтого цвета. При титровании раствором ЭДТА в точке эквивалентности окраска переходит в сине-фиолетовую, характерную для свободного индикатора. В результате титрования солей никеля (II) раствором ЭДТА происходит образование комплекса NiY^{2-} и освобождение ионов водорода:



для связывания последних титрование проводят в растворе аммиака.

Аппаратура и реагенты:

- 1) бюретка на 25 мл – 1 шт.;
- 2) колба мерная объемом 200,0 мл (250,0 мл) – 1 шт.;
- 3) пипетка на 20,00 мл (25,00 мл) – 1 шт.;
- 4) колбы конические на 250 мл – 3 шт.;
- 5) стандартный раствор ЭДТА;
- 6) водный раствор аммиака (конц.);
- 7) индикатор – мурексид;
- 8) вода дистиллированная.

Методика работы. В мерную колбу емкостью 200,0 или 250,0 мл получают у преподавателя раствор с неизвестной концентрацией Ni^{2+} , доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. С помощью пипетки отбирают аликвоту (20,00 или 25,00 мл) раствора соли никеля (II) и помещают в колбу для титрования, разбавляют приблизительно до 50 мл дистиллированной водой, добавляют 4 мл концентрированного раствора аммиака и половину лопаточки индикатора мурексида. Раствор приобретает желтую окраску. Титруют раствором ЭДТА до перехода окраски в сине-фиолетовую. Вблизи точки эквивалентности титруют медленно, по каплям! Измеряют объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование, – $V(\text{ЭДТА})$. Проводят не менее трех параллельных определений.

Рассчитывают массовую концентрацию Ni^{2+} в анализируемом растворе по формуле

$$T(\text{Ni}^{2+}) = \frac{C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{Ni}^{2+}) \cdot 10^{-3}}{V_a}, \text{ г/мл.}$$

Результаты заносят в табл. 2.18.

Таблица 2.18

Экспериментальные данные

№	V(ЭДТА), мл	T(Ni ²⁺), г/мл	T _{ср} (Ni ²⁺), г/мл
1			
2			
3			

Вычисляют погрешность определения массовой концентрации Ni²⁺ (см. п. 1.5.2 и табл. 2.3).

Формулируют вывод. Результаты анализа представляют в виде

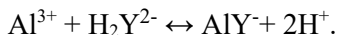
$$T(\text{Ni}^{2+}) = T_{\text{ср}}(\text{Ni}^{2+}) \pm \quad , \text{ г/мл.}$$

Лабораторная работа 19

Комплексонометрическое определение содержания алюминия (III)

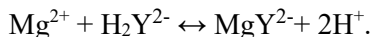
Цель работы: определение массы алюминия (III), содержащегося в анализируемом растворе.

Сущность работы. Комплексонометрическое определение алюминия (III) прямым титрованием затруднено, поскольку ионы Al³⁺ медленно взаимодействуют с ЭДТА, поэтому для определения алюминия (III) используют метод обратного титрования. Вначале к раствору определяемого вещества прибавляют в избытке стандартный раствор ЭДТА. При этом протекает следующая реакция:



С целью увеличения скорости реакции образования комплексономата алюминия проводят кипячение реакционного раствора.

Затем избыток ЭДТА на фоне аммиачного буферного раствора оттитровывают стандартным раствором сульфата магния:



Титрование проводят в присутствии индикатора эриохромчерного Т (ЭХЧТ), который в свободном виде имеет синюю окраску. ЭХЧТ образует с ионами магния (II) при pH ≈ 9 комплексное соединение винно-красного цвета. При титровании избыточного количества ЭДТА раствором соли магния в точке эквивалентности синяя окраска индикатора переходит в винно-красную.

Аппаратура и реагенты:

- 1) бюретка на 25 мл – 1 шт.;
- 2) колба мерная объемом 200,0 мл (250,0 мл) – 1 шт.;

- 3) пипетка на 20,00 мл (25,00 мл) – 1 шт.;
- 4) колбы конические на 250 мл – 3 шт.;
- 5) стандартный раствор ЭДТА;
- 6) стандартный раствор MgSO_4 ;
- 7) аммиачный буферный раствор с $\text{pH} \approx 9$;
- 8) ацетатный буферный раствор с $\text{pH} \approx 5$;
- 9) индикатор – ЭХЧТ;
- 10) вода дистиллированная.

Методика работы. В мерную колбу емкостью 200,0 или 250,0 мл ($V_{\text{мк}}$) получают у преподавателя раствор с неизвестным содержанием Al^{3+} , доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. С помощью пипетки отбирают аликвоту (V_a) приготовленного раствора Al^{3+} (20,00 или 25,00 мл) и помещают в колбу для титрования, добавляют из бюретки 20,00 мл стандартного раствора ЭДТА ($V(\text{ЭДТА})$) известной концентрации ($C(\text{ЭДТА})$) и 5 мл ацетатного буферного раствора с $\text{pH} \approx 5$. Колбу накрывают стеклянной воронкой и раствор кипятят в течение 5 мин. Затем воронку над колбой ополаскивают дистиллированной водой, чтобы исключить потери, и убирают. Раствор в колбе охлаждают до комнатной температуры, добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора и половину лопаточки индикатора ЭХЧТ, при этом раствор приобретает синюю окраску. Далее его титруют стандартным раствором соли Mg^{2+} известной концентрации ($C(\text{Mg}^{2+})$) до перехода окраски из синей в винно-красную. Вблизи точки эквивалентности добавляют титрант медленно, по каплям! Измеряют объем раствора соли Mg^{2+} , пошедший на титрование, – $V(\text{Mg}^{2+})$. Проводят не менее трех параллельных определений.

Рассчитывают массу Al^{3+} в анализируемом растворе по формуле

$$m(\text{Al}^{3+}) = [C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) - C(\text{Mg}^{2+}) \cdot V(\text{Mg}^{2+})] \cdot M(\text{Al}^{3+}) \cdot 10^{-3} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_a}.$$

Результаты заносят в табл. 2.19.

Таблица 2.19

Экспериментальные данные

№	$V(\text{Mg}^{2+})$, мл	$m(\text{Al}^{3+})$, г	$m_{\text{ср}}(\text{Al}^{3+})$, г
1			
2			
3			

Вычисляют погрешность определения массы алюминия (III) (см. п. 1.5.2 и табл. 2.3).

Формулируют вывод. Результаты анализа представляют в виде среднего арифметического значения $m_{\text{ср}}(\text{Al}^{3+})$ с вычисленным доверительным интервалом: $m(\text{Al}^{3+}) = m_{\text{ср}}(\text{Al}^{3+}) \pm \text{г.}$

2.4. Жесткость воды

Жесткость воды характеризуется содержанием в ней растворимых солей кальция и магния. Гидрокарбонаты кальция и магния обуславливают временную жесткость, которую можно устранить в процессе кипячения: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Помимо гидрокарбонатов, карбонатная жесткость воды обусловлена также наличием в ней карбонатов магния и кальция, обладающих значительной растворимостью. Постоянная жесткость воды обусловлена в основном присутствием хлоридов и сульфатов магния и кальция. Сумма карбонатной (временной) и постоянной жесткости составляет общую жесткость.

Жесткость выражается в миллимолях эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 л воды. Фактор эквивалентности Ca^{2+} , Mg^{2+} и ЭДТА при определении жесткости воды принимают равным $\frac{1}{2}$ по количеству ионов водорода, участвующих в реакциях (2.12)–(2.13) (это исключение из общего правила!).

По стандартным методикам определяют общую и карбонатную жесткость, а постоянную жесткость – по их разнице. Иногда жесткость выражают в градусах жесткости: для перевода полученное значение жесткости в ммоль/л необходимо умножить на эмпирический коэффициент, равный 2,8.

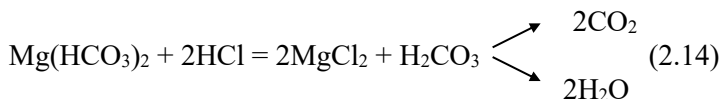
По величине жесткости различают следующие типы воды: мягкие – до 4,0 ммоль/л; среднежесткие – от 4,0 до 8,0 ммоль/л; жесткие – от 8,0 до 12,0 ммоль/л; очень жесткие – свыше 12 ммоль/л. Жесткость питьевой воды не должна превышать 14 ммоль/л.

Лабораторная работа 20

Определение карбонатной жесткости воды

Цель работы: определение карбонатной жесткости воды.

Сущность работы. Определение карбонатной жесткости воды основано на прямом титровании гидрокарбонатов кальция и магния стандартным раствором хлороводородной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого:



Аппаратура и реагенты:

- 1) бюретка объемом 25 мл – 1 шт.;
- 2) пипетка на 50,0 мл – 1 шт.;
- 3) колбы конические на 250 мл – 3 шт.;
- 4) стандартный раствор HCl;
- 5) раствор метилового оранжевого;
- 6) вода дистиллированная.

Методика работы. С помощью пипетки отбирают аликвоту (50,00 мл) анализируемой воды в колбу для титрования, добавляют 2–3 капли раствора метилового оранжевого. Раствор приобретает желтую окраску. Титруют раствором HCl до перехода окраски из желтой в оранжевую. Измеряют объем раствора HCl, пошедший на титрование, – V(HCl). Проводят не менее трех параллельных определений.

Рассчитывают карбонатную жесткость (КЖ)

$$\text{КЖ} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 10^3}{V_a}, \text{ ммоль/л.}$$

Результаты заносят в табл. 2.20.

Таблица 2.20

Экспериментальные данные

№	V(HCl), мл	КЖ, ммоль/л	КЖ _{ср} , ммоль/л
1			
2			
3			

Вычисляют погрешность определения (см. п. 1.5.2 и табл. 2.3).

Формулируют вывод. Результаты анализа представляют в виде среднего арифметического значения КЖ_{ср} с вычисленным доверительным интервалом: КЖ = КЖ_{ср} ± , ммоль/л.

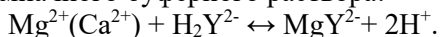
Лабораторная работа 21

Определение общей жесткости воды

Цель работы: определение общей жесткости воды.

Сущность работы. Определение общей жесткости проводят комплексонометрически с помощью прямого титрования солей каль-

ция (II) и магния (II) стандартным раствором ЭДТА в присутствии ЭХЧТ на фоне аммиачного буферного раствора:



Аппаратура и реагенты:

- 1) бюретка объемом 25 мл – 1 шт.;
- 2) пипетка на 20,0 (25,0) мл – 1 шт.;
- 3) колбы конические на 250 мл – 3 шт.;
- 4) стандартный раствор ЭДТА;
- 5) аммиачный буферный раствор (pH ≈ 9);
- 6) индикатор ЭХЧТ;
- 7) вода дистиллированная.

Методика работы. С помощью пипетки отбирают аликвоту (20,00 или 25,00 мл) анализируемой воды, помещают в колбу для титрования, добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и половину лопаточки индикатора ЭХЧТ. Раствор приобретает винно-красную окраску. Титруют раствором ЭДТА до перехода винно-красной окраски в синюю (без фиолетового оттенка). Вблизи точки эквивалентности титруют медленно, по каплям! Измеряют объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование. Проводят не менее трех параллельных определений.

Рассчитывают общую жесткость воды (ОЖ):

$$\text{ОЖ} = \frac{C(\frac{1}{2}\text{ЭДТА}) V(\text{ЭДТА}) 10^3}{V_a}, \text{ ммоль/л.}$$

Результаты заносят в табл. 2.21.

Таблица 2.21

Экспериментальные данные

№	V(ЭДТА), мл	ОЖ, ммоль/л	ОЖ _{ср} , ммоль/л
1			
2			
3			

Вычисляют погрешность определения общей жесткости воды (см. п. 1.5.2 и табл. 2.3).

Формулируют вывод. Результаты анализа представляют в виде среднего арифметического значения ОЖ_{ср} с вычисленным доверительным интервалом: ОЖ = ОЖ_{ср} ± , ммоль/л.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитическая химия. Химические методы анализа / Е. Г. Власова [и др.]; под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 1993. – 400 с.
2. *Васильев, В. П.* Аналитическая химия. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа: учебник / В. П. Васильев. – М.: Высшая школа, 1989. – 320 с.
3. Основы аналитической химии: в 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения / Ю. А. Золотов [и др.]. – М.: Высшая школа, 2004. – 361 с.
4. *Крешков, А. П.* Основы аналитической химии: в 3 кн. Кн. 2. Теоретические основы. Количественный анализ / А. П. Крешков. – М.: Химия, 1976. – 480 с.
5. *Лурье, Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
6. Основы аналитической химии. Химические методы анализа: учебное пособие / Н. И. Мовчан [и др.]. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – 196 с.
7. Аналитическая химия: учебник / Н. И. Мовчан [и др.]. – М.: ИНФРА-М, 2017. – 394 с.
8. *Пилипенко, А. Т.* Аналитическая химия: в 2 кн. Кн. 1 / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – 480 с.

Приложение А
(справочное)

Значения коэффициента Стьюдента

Число степеней свободы ($f=n-1$)	Доверительная вероятность						
	P=0,5 (50 %)	P=0,9 (90 %)	P=0,95 (95 %)	P=0,98 (98 %)	P=0,99 (99 %)	P=0,995 (99,5 %)	P=0,999 (99,9 %)
1	1,0000	6,3138	12,7062	31,8205	63,657	127,32	636,62
2	0,8165	2,9200	4,3027	6,9646	9,9248	14,089	31,599
3	0,7649	2,3534	3,1824	4,5407	5,8409	7,4533	12,924
4	0,7407	2,1318	2,7764	3,7469	4,6041	5,5976	8,6103
5	0,7267	2,0150	2,5706	3,3649	4,0321	4,7733	6,8688
6	0,7176	1,9432	2,4469	3,1427	3,7074	4,3168	5,9588
7	0,7111	1,8946	2,3646	2,9980	3,4995	4,0293	5,4079
8	0,7064	1,8595	2,3060	2,8965	3,3554	3,8325	5,0413
9	0,7027	1,8331	2,2622	2,8214	3,2498	3,6897	4,7809
10	0,6998	1,8125	2,2281	2,7638	3,1693	3,5814	4,5869
11	0,6974	1,7959	2,2010	2,7181	3,1058	3,4966	4,437
12	0,6955	1,7823	2,1788	2,6810	3,0545	3,4284	4,3178
13	0,6938	1,7709	2,1604	2,6503	3,0123	3,3725	4,2208
14	0,6924	1,7613	2,1448	2,6245	2,9768	3,3257	4,1405
15	0,6912	1,7531	2,1314	2,6025	2,9467	3,286	4,0728
16	0,6901	1,7459	2,1199	2,5835	2,9208	3,252	4,015
17	0,6892	1,7396	2,1098	2,5669	2,8982	3,2224	3,9651
18	0,6884	1,7341	2,1009	2,5524	2,8784	3,1966	3,9216
19	0,6876	1,7291	2,0930	2,5395	2,8609	3,1737	3,8834
20	0,6870	1,7247	2,0860	2,5280	2,8453	3,1534	3,8495
25	0,6844	1,7081	2,0595	2,4851	2,7874	3,0782	3,7251
30	0,6828	1,6973	2,0423	2,4573	2,75	3,0298	3,646
40	0,6807	1,6839	2,0211	2,4233	2,7045	2,9712	3,551
50	0,6794	1,6759	2,0086	2,4033	2,6778	2,937	3,496
100	0,6770	1,6602	1,9840	2,3642	2,6259	2,8707	3,3905
1000	0,6747	1,6464	1,9623	2,3301	2,5808	2,8133	3,3003
∞	0,6745	1,6449	1,9600	2,3263	2,5758	2,8070	3,2905

Приложение Б
(рекомендуемое)

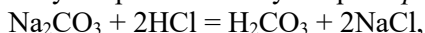
Пример оформления отчета о выполнении лабораторной работы

Лабораторная работа _____

Стандартизация раствора хлороводородной кислоты

Цель работы: определение точной концентрации хлороводородной кислоты

Сущность работы. Точную концентрацию хлороводородной кислоты определяли по первичному стандартному веществу Na_2CO_3 . В качестве метода стандартизации применяли *метод пипетирования*, при этом использовали *прием прямого титрования*. Для установления точки эквивалентности использовали *индикатор* – метиловый оранжевый, что соответствует протеканию суммарной *реакции*



в соответствии с которой *молярная масса эквивалента* Na_2CO_3 равна

$$M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) = \frac{1}{2} M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} 106,00 = 53,00 \text{ г/моль}.$$

Методика работы. На аналитических весах взвесили весовую пробирку с карбонатом натрия, часть Na_2CO_3 отсыпали в чистый стаканчик и снова взвесили весовую пробирку. По разности взвешиваний рассчитали массу навески, которая составила 0,8312 г (от 0,53 до 1,06 г).

Навеску карбоната натрия перенесли в мерную колбу на 200,0 мл, довели раствор до метки дистиллированной водой, перемешали. В три колбы для титрования отобрали пипеткой на 20,00 мл аликвоты приготовленного раствора Na_2CO_3 , добавили по 2–3 капли индикатора метилового оранжевого и каждую оттитровали раствором хлороводородной кислоты до изменения окраски из желтой в оранжевую. Измерили по бюретке объем раствора HCl , пошедший на титрование.

Рассчитали молярную концентрацию HCl :

$$C(\text{HCl}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 10^3 \cdot V_a}{V(\text{HCl}) \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot V_k}.$$

$$\text{Например, } C_1(\text{HCl}) = \frac{0,8312 \cdot 10^3 \cdot 20,00}{15,23 \cdot 53,00 \cdot 200,0} = 0,1030 \text{ моль/л}.$$

Полученные экспериментальные данные представлены в табл. Б1.

Таблица Б1

Экспериментальные данные

№	Результаты взвешивания	V(HCl), мл	C(HCl), моль/л
1	Масса пробирки	15,23	0,1030
2	до отсыпания – 15,8641, г	15,25	0,1028
3	Масса пробирки	15,20	0,1032
4	после отсыпания – 15,0329, г	15,32	0,1024
5	Навеска Na ₂ CO ₃ – 0,8312, г	15,28	0,1026

Результаты вычисления погрешности определения концентрации хлороводородной кислоты представлены в табл. Б2.

Таблица Б2

Статистическая обработка результатов, полученных при стандартизации HCl

$C_i(\text{HCl})$	Среднее арифметическое $C_{cp}(\text{HCl})$	Отклонение от среднего $C_i - C_{cp}$	Квадрат отклонения от среднего $(C_i - C_{cp})^2$	$S(X)$	
0,1030	0,1028	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
0,1028		0	0		
0,1032		$4 \cdot 10^{-4}$	$16 \cdot 10^{-8}$		
0,1024		$-4 \cdot 10^{-4}$	$16 \cdot 10^{-8}$		
0,1026		$-2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-8}$		
			$\sum (C_i - C_{cp})^2 = 40 \cdot 10^{-8}$		

$$S(X) = \sqrt{\frac{(C_i - C_{ср})^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{40 \cdot 10^{-8}}{5 \cdot 4}} = 1,4 \cdot 10^{-4};$$

$$= S(X) \cdot t_{p,n} = 1,4 \cdot 10^{-4} \cdot 2,78 = 3,89 \cdot 10^{-4} \approx 0,0004.$$

Вывод: точная концентрация хлороводородной кислоты в растворе составляет C(HCl) = 0,1024 ± 0,0004, моль/л.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОВЕДЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ	3
1.1. Основные понятия, термины и определения	3
1.2. Понятие концентрации и способы выражения концентраций	5
1.2.1. Молярная концентрация	6
1.2.2. Молярная концентрация эквивалента	6
1.2.3. Массовая концентрация	7
1.2.4. Доля компонента	8
1.2.5. Пересчет одной концентрации в другую	9
1.3. Основы титриметрического метода анализа	11
1.3.1. Сущность титриметрии	11
1.3.2. Определение точки эквивалентности в процессе титрования	13
1.3.3. Расчеты в титриметрическом анализе	15
1.3.4. Методы выполнения титриметрических определений	16
1.3.5. Приемы титрования	17
1.4. Способы приготовления титрантов (растворов с точно известной концентрацией).....	18
1.4.1. Приготовление стандартных растворов, применяемых в методе кислотно-основного титрования	20
1.4.2. Приготовление стандартных растворов, применяемых в методе окислительно-восстановительного титрования	24
1.4.3. Приготовление стандартных растворов, применяемых в методе комплексонометрического титрования	31
1.5. Представление результатов количественных определений	33
1.5.1. Понятие погрешности	33
1.5.2. Стандартизованное представление результата анализа	34
1.5.3. Значащие цифры и правила их округления	36

2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	41
2.1. Кислотно-основное титрование	41
<i>Лабораторная работа 1.</i> Определение соотношения между растворами гидроксида натрия и хлороводородной кислоты	41
<i>Лабораторная работа 2.</i> Стандартизация раствора хлороводородной кислоты	43
<i>Лабораторная работа 3.</i> Стандартизация раствора гидроксида натрия	46
<i>Лабораторная работа 4.</i> Определение содержания слабых оснований (аммиака) методом прямого титрования	47
<i>Лабораторная работа 5.</i> Определение содержания аммиака методом обратного титрования	48
<i>Лабораторная работа 6.</i> Определение содержания слабых кислот	50
2.2. Окислительно-восстановительное титрование	52
2.2.1. Перманганатометрическое титрование	52
<i>Лабораторная работа 7.</i> Стандартизация раствора перманганата калия	53
<i>Лабораторная работа 8.</i> Определение массовой доли железа (II) в техническом образце соли Мора	55
<i>Лабораторная работа 9.</i> Перманганатометрическое определение содержания окислителей	57
<i>Лабораторная работа 10.</i> Перманганатометрическое определение содержания кальция (II)	59
2.2.2. Йодометрическое титрование	61
<i>Лабораторная работа 11.</i> Стандартизация раствора тиосульфата натрия	62
<i>Лабораторная работа 12.</i> Стандартизация раствора йода	65
<i>Лабораторная работа 13.</i> Йодометрическое определение содержания аскорбиновой кислоты	66
<i>Лабораторная работа 14.</i> Йодометрическое определение содержания меди (II)	68

2.3. Комплексонометрическое титрование	71
<i>Лабораторная работа 15. Стандартизация раствора ЭДТА</i>	<i>72</i>
<i>Лабораторная работа 16. Комплексонометрическое определение содержания кальция (II)</i>	<i>74</i>
<i>Лабораторная работа 17. Комплексонометрическое определение массовой концентрации меди (II) в анализируемом растворе</i>	<i>76</i>
<i>Лабораторная работа 18. Комплексонометрическое определение массовой концентрации никеля (II) в анализируемом растворе</i>	<i>77</i>
<i>Лабораторная работа 19. Комплексонометрическое определение содержания алюминия (III)</i>	<i>79</i>
2.4. Жесткость воды	81
<i>Лабораторная работа 20. Определение карбонатной жесткости воды</i>	<i>81</i>
<i>Лабораторная работа 21. Определение общей жесткости воды</i>	<i>82</i>
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	84
Приложение А. Значения коэффициента Стьюдента	85
Приложение Б. Пример оформления отчета о выполнении лабораторной работы	86

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

*Наталья Ивановна Мовчан
Ирина Ивановна Евгеньева*

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ
ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ТИТРИМЕТРИЯ

Ответственный за выпуск С. М. Горюнова

Подписано в печать 24.10.2019

Формат 60 84 1/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

5,35 усл. печ. л.

5,75 уч.-изд. л.

Тираж 200 экз.

Заказ 152/19

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68