

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования

«Воронежский государственный аграрный университет  
имени императора Петра I»

*С. В. Ткаченко, С. А. Соколова*

# **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

## **ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

**для студентов биологического профиля**

**ВОРОНЕЖ**  
**2015**

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ

УДК 543(075.8)  
ББК 24.4я73  
Т484

Рецензенты:

зав. кафедрой аналитической химии, профессор, доктор хим. наук  
*В. Ф. Селеменев (ВГУ)*  
доцент, канд. с.-х. наук *Л. П. Крутских (ВГАУ)*

Ткаченко С. В., Соколова С. А.

**Т484** Аналитическая химия. Химические методы анализа: учебное  
пособие. Воронеж: ФГБОУ ВПО ВГАУ, 2015. – 188 с.

Настоящее пособие предназначено для студентов ВГАУ биологического профиля. Оно посвящено рассмотрению классических методов аналитической химии, являющейся важной составной частью преподаваемой дисциплины «Химия». Пособие разработано в соответствии с учебными планами по следующим направлениям подготовки: 35.03.03 «Агрохимия и агропочвоведение», 35.03.04 «Агрономия», 35.03.05 «Садоводство», 35.03.07 «Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции», 36.03.01 «Ветеринарно-санитарная экспертиза», 36.03.02 «Зоотехния», 36.05.01 «Ветеринария», 38.03.07 «Товароведение».

Цель пособия состоит в формировании у студентов общих представлений о предмете, задачах и методах аналитической химии. Излагаются теоретические основы качественного и количественного анализа, в том числе необходимые сведения о математической обработке результатов измерений. Особое внимание уделяется титриметрическому анализу, с подробным рассмотрением особенностей различных титриметрических методов, источников основных погрешностей определения и способов их уменьшения. Приведены краткие сведения о химических реактивах и лабораторных принадлежностях для титриметрического и гравиметрического анализа.

Ил. 44. Библиогр.: 12 назв. Прилож.: 2

© Ткаченко С. В., Соколова С. А.

© ФГБОУ ВПО ВГАУ им. императора Петра I, 2015

## Предисловие

Аналитическая химия является одним из важнейших прикладных разделов химической науки. Практическая направленность делает ее одним из основных компонентов профессиональной подготовки студентов.

В аграрных вузах аналитическая химия обычно преподается частями, начиная с соответствующего раздела в составе общего курса химии и заканчивая специальным или элективным курсом по инструментальным методам анализа. Поэтому важной задачей является обеспечение преемственности и взаимосвязи между этими дисциплинами, что позволяет использовать единую теоретическую и терминологическую базу, а также избежать излишнего дублирования учебного материала.

В настоящем учебном пособии в сжатой конспективной форме излагаются важнейшие понятия и теоретические основы аналитической химии, дается классификация методов анализа и их краткая характеристика. Качественный анализ рассматривается лишь на ознакомительном уровне, так как его подробное изучение не входит в подготовку специалистов-аграриев. Более детально обсуждаются теоретические и практические аспекты количественного анализа как наиболее значимого для технологии сельскохозяйственного производства и экологического мониторинга окружающей среды.

Целью пособия является формирование у студентов целостного представления об аналитической химии и ясного понимания взаимосвязи между общехимическими теоретическими концепциями и принципами химического анализа. Изучение основ теории в сочетании с лабораторным практикумом позволяет студентам получить базовые сведения и навыки, необходимые для практического освоения методик анализа конкретных природных и технологических объектов.

*Авторы выражают искреннюю признательность своим коллегам, доцентам кафедры химии ВГАУ Л. Ф. Науменко, О. В. Дьяконовой и О. В. Перегончей, за ценные советы и замечания в ходе работы над материалом данной книги.*

# Глава 1. ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

## 1.1. Предмет и цели аналитической химии

***Аналитическая химия*** – наука о принципах и методах определения химического состава веществ или их смесей.

Другими словами, аналитическая химия занимается разработкой теоретических основ *методов анализа* химического состава веществ и практическим воплощением этих методов. Следует различать понятия *метод анализа* и *методика анализа*.

***Методом анализа*** называют теоретически обоснованный способ определения состава веществ.

***Методика анализа*** – это подробная схема анализа с использованием выбранного метода.

Аналитическая химия является дисциплиной на стыке наук, так как широко использует достижения физики, математики, биологии и прикладных технических дисциплин.

***Теоретическую основу*** аналитической химии составляют различные *физические и химические законы*, в частности:

- закон сохранения массы,
- закон постоянства состава,
- периодический закон,
- закон действующих масс.

А также *теоретические концепции общей химии*, описывающие важнейшие химические явления, такие как:

- электролитическая диссоциация,
- химическое равновесие,
- комплексообразование,
- окислительно-восстановительные реакции и др.

***Основная задача*** химического анализа – определить, какие компоненты содержит исследуемый образец, и каково их количественное соотношение.

В соответствии с этой задачей в аналитической химии выделяют *качественный* и *количественный анализ*.

**Цель качественного анализа** – обнаружение компонентов анализируемого образца, а также идентификация тех или иных соединений.

**Цель количественного анализа** – определение количественного содержания компонентов в образце.

Исследуя неизвестный объект, прежде всего устанавливают, из каких компонентов он состоит, а затем находят их количественные соотношения. Поэтому качественный анализ вещества предшествует количественному. Если объект исследования не является новым, то есть его качественный состав уже известен, то сразу приступают к количественному анализу.

### 1.2. Классификация методов анализа

Практически все методы анализа основаны на зависимости какого-либо *доступного регистрации свойства* анализируемого образца от его состава.

**Свойство объекта, регистрируемое в целях анализа, называют аналитическим сигналом.**

В зависимости от *исследуемых свойств* объекта **методы анализа** подразделяют на три основные группы:

- химические
- физические
- физико-химические

Существуют также группы методов, разработанных для решения *специальных задач*, например:

- анализ малых количеств веществ – *микрохимический анализ*;
- определение числа и состава отдельных фаз гетерогенной системы – *фазовый анализ*;
- анализ в отдельных точках объекта – *локальный анализ*;
- контроль изменений состава объекта в ходе технологических процессов – *непрерывный анализ*;

- определение состава объекта на расстоянии – *дистанционный анализ*;
- анализ объекта без нарушения его формы, свойств и структуры поверхности – *неразрушающий анализ*.

**Химические методы** основаны на *химических превращениях* исследуемого вещества, протекающих с образованием или участием малорастворимых соединений, слабых электролитов, окрашенных комплексов или газообразных веществ.

**Химические процессы, используемые в целях анализа, называют аналитическими реакциями.**

К аналитическим реакциям предъявляются специальные требования, которые зависят от задач выполняемого анализа.

Химические методы считаются классическими и тщательно выверены практикой. Тем не менее, во многих случаях оперативность, точность или чувствительность этих методов недостаточна – например, при контроле чистоты материалов для полупроводниковой электроники или атомной энергетики, при анализе быстро изменяющихся объектов, при исследовании объектов, с которыми невозможен непосредственный контакт или недопустимо разрушающее воздействие. В таких ситуациях используют физические или физико-химические методы.

**Физические методы** основаны на измерении каких-либо *физических характеристик* вещества с помощью специальных приборов, например:

- плотность (*денситометрия*),
- показатель преломления (*рефрактометрия*),
- вязкость (*вискозиметрия*),
- изменение температуры кипения или замерзания растворов (*эбуллиоскопия и криоскопия*),
- поверхностное натяжение (*тензометрия*),
- вращение плоскости поляризации (*поляриметрия*),
- электропроводность (*кондуктометрия*),
- поглощение, испускание или рассеяние электромагнитного излучения (*спектральные методы, колориметрия, нефелометрия, турбидиметрия*) и др.

## ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**Физико-химические** методы, в отличие от физических методов, основаны на изменении физических свойств исследуемой системы в результате определенных химических реакций.

Обычно физические и физико-химические методы объединяют под общим названием **инструментальные методы**, так как измерения производятся с помощью специализированных приборов (инструментов).

Существуют также **биологические методы** анализа, основанные на исследовании отклика живых организмов на изменения в окружающей среде.

В зависимости от **количества анализируемой пробы** и техники выполнения операций аналитические методы подразделяются на *макро-, микро-, полумикро-, ультрамикрометоды* и т. д. (табл. 1).

**Таблица 1.** Классификация методов анализа по количеству анализируемой пробы

Масса анализируемой пробы, г	Объем анализируемой пробы (раствор), мл	Метод
> 1	> 10	макроанализ (грамм-метод)
0,01...1	0,1...10	полумикроанализ (сантиграмм-метод)
$10^{-6}$ ... 0,01	$10^{-4}$ ... 0,1	микроанализ (миллиграмм-метод)
$10^{-9}$ ... $10^{-6}$	$10^{-6}$ ... $10^{-4}$	ультрамикроанализ (микrogramм-метод)
$10^{-12}$ ... $10^{-9}$	$10^{-10}$ ... $10^{-7}$	субмикроанализ (нанogramм-метод)
$< 10^{-12}$	$< 10^{-10}$	субультрамикроанализ (пикogramм-метод)

Для современных методов аналитической химии характерно широкое использование цифровых измерительных приборов, компьютеров и математических методов обработки результатов измерений.

### 1.3. Основы качественного анализа

**Качественный анализ заключается в установлении факта наличия определяемого компонента (аналита) в исследуемом образце по аналитическому сигналу.**

*Задачи* качественного анализа могут принципиально различаться:

- обнаружение всех химических элементов, входящих в состав вещества (*элементный анализ*);
- идентификация молекул в образце (*молекулярный анализ*);
- определение простых или сложных веществ в составе смеси (*вещественный анализ*);
- идентификация отдельных фаз гетерогенной системы (*фазовый анализ*).

*Аналитические реакции* в качественном анализе могут выполняться “сухим” и “мокрым” способами.

“*Сухой*” способ – взаимодействие сухих реактивов с образцом без добавления воды.

Например, это пробы на окрашивание пламени, получение цветных стекол, образование металлических корольков, растирание вещества с сухим реактивом. Сухие способы анализа используют чаще всего в полевых условиях для исследования минералов.

“*Мокрый*” способ – аналитическая реакция проводится в растворе.

При исследовании в лабораторных условиях, как правило, образец сначала растворяют. В этом случае качественный анализ неорганических объектов сводится к обнаружению катионов и анионов, присутствующих в данном растворе.



**Основные требования к аналитической реакции** в качественном анализе:

1. Реакция должна сопровождаться заметным **внешним эффектом**: выпадением или растворением осадка, изменением окраски раствора, выделением газообразных веществ и др.

2. Реакция должна протекать **достаточно быстро и полно**.

3. Должны **существовать условия**, при которых аналитическая реакция является **достоверной**.

К таким условиям относятся:

- **среда** (то есть кислотность или реакция среды);
- **температура**;
- **концентрация** аналита и реактива;
- **отсутствие мешающих веществ** и т. д.

**Чувствительность** аналитической реакции – это возможность получения достоверного аналитического сигнала при низком содержании аналита.

Чем меньше количество компонента обнаруживается с помощью данной реакции, тем она чувствительнее. Чувствительность чаще всего характеризуют двумя критериями:

- **обнаруживаемый (открываемый) минимум** – наименьшая масса компонента, которую можно обнаружить с помощью данной реакции при соблюдении всех необходимых условий;<sup>1</sup>
- **предельное разбавление** – максимальный объем раствора, в котором может быть однозначно обнаружен 1 г данного компонента при помощи данной реакции.<sup>2</sup>

В качественном анализе предпочтительны реакции, для которых обнаруживаемый минимум не превышает 50 мкг.

---

<sup>1</sup> Измеряется в микрограммах (мкг). Приблизительно равен минимальной обнаруживаемой массе компонента в одной капле (0,01...0,03 мл) исследуемого раствора.

<sup>2</sup> Измеряется в мл/г (см<sup>3</sup>/г). Иногда выражают как отношение, например, вместо 250000 мл/г записывают 1:250000, хотя по смыслу это более соответствует понятию “*предельная концентрация*”.

**Селективность** (избирательность) реакции характеризуется числом различных компонентов, дающих сходный результат. Чем меньше это число, тем выше селективность.

**Специфической** называют высокоселективную реакцию, позволяющую обнаружить конкретный компонент в присутствии многих других.

В зависимости от задач качественного анализа его проводят *дробным* методом или *систематическим*. В частности, используя селективные и специфические реакции, можно обнаруживать интересующие ионы и вещества в отдельных порциях анализируемого раствора. При этом последовательность обнаружения не имеет значения.

**Дробный анализ** – это обнаружение определенных компонентов с помощью селективных и специфических реакций в отдельных порциях анализируемого раствора, проводимое в произвольной последовательности.

Дробный анализ обычно применяют, когда исследуют известный объект и требуется установить наличие или отсутствие<sup>3</sup> в нем некоторых компонентов. Если состав анализируемого образца неизвестен или сложен, или для анализируемых компонентов используемые реакции недостаточно селективны, проводят так называемый *систематический анализ*.

**Систематический анализ** – это определенная последовательность выполнения аналитических реакций, при которой каждый компонент обнаруживают после того, как будут обнаружены и удалены мешающие компоненты.

В систематическом анализе применяют не только *реакции обнаружения* отдельных компонентов, но и различные *способы отделения* их друг от друга (*разделения*). При анализе сложной смеси ионов используют выделение ионов небольшими группами с помощью так называемых *групповых реактивов*. В частно-

---

<sup>3</sup> Строго говоря, отрицательный результат аналитической реакции нельзя трактовать как отсутствие соответствующего компонента. Можно лишь утверждать, что содержание последнего ниже порога чувствительности данной реакции.

## ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

---

сти, к таким реактивам относятся  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ . После выделения группы ионов становится возможным их обнаружение дробным анализом.

В зависимости от применяемых групповых реактивов используется различная классификация анализируемых ионов на так называемые *аналитические группы*. Например, традиционная классификация катионов на пять аналитических групп связана с классической *сульфидной* (сероводородной) схемой систематического анализа. Существуют также *кисотно-основная* классификация, *фосфатная* и др.

В сельском хозяйстве качественный анализ используется для распознавания минеральных удобрений, контроля загрязненности почвы и сельскохозяйственной продукции остатками химических средств защиты растений, контроля качества кормов в животноводстве и птицеводстве.

### Вопросы для самоконтроля

1. Что изучает аналитическая химия?
2. В чем состоит различие между понятиями “метод анализа” и “методика анализа”?
3. Что является основной задачей химического анализа?
4. Какова цель качественного анализа?
5. Какова цель количественного анализа?
6. Что называют “аналитическим сигналом”?
7. На какие группы в зависимости от исследуемых свойств объекта подразделяют методы анализа?
8. Приведите примеры специальных задач анализа и соответствующих групп аналитических методов.
9. На чем основаны химические методы анализа?
10. Что называют “аналитической реакцией”?
11. Какие требования предъявляются к аналитической реакции в качественном анализе?

12. В чем состоит сходство и различие физических и физико-химических методов анализа?
13. На какие группы в зависимости от количества анализируемой пробы подразделяют методы анализа?
14. В чем заключается качественный анализ?
15. Какие задачи могут быть решены с помощью качественного анализа?
16. Какими способами могут выполняться аналитические реакции в качественном анализе? Приведите примеры.
17. Какими количественными критериями можно характеризовать чувствительность аналитической реакции?
18. Что подразумевают под “селективностью” аналитической реакции?
19. Какую реакцию называют “специфической”?
20. В чем заключается дробный анализ, и для каких целей его используют?
21. Что такое “систематический анализ”?
22. С какой целью применяют групповые реактивы? Приведите примеры таких реактивов.
23. Для чего используется качественный анализ в сельском хозяйстве?

# Глава 2. ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

## 2.1. Задачи количественного анализа

**Количественный анализ заключается в установлении численного значения содержания аналита в исследуемом образце по аналитическому сигналу.**

*Задачи* количественного анализа:

- получение информации о содержании химических элементов, ионов, радикалов, функциональных групп, индивидуальных веществ или фаз в анализируемом объекте;
- разработка и выбор оптимальных методов получения этой информации.

При количественном анализе измеряют *интенсивность аналитического сигнала*, то есть не только регистрируют факт образования осадка, но и определяют его массу, не только обнаруживают изменение окраски раствора, но и находят значение оптической плотности и т. д.

***Интенсивность аналитического сигнала* – численное значение свойства, связанного с содержанием аналита.**

Результаты измерений используют для вычисления массы или концентрации аналита в исходном образце, а при количественном анализе состава – выражают его в массовых долях отдельных компонентов (в процентах).

В сельскохозяйственной практике обычно определяют содержание определенного компонента, например, азота, фосфора или калия в удобрениях, микроэлементов в почве, сахаров в растительном сырье и т. д. Кроме того, с помощью методов количественного анализа получают информацию о составе живых организмов, изучают влияние отдельных элементов и веществ на их рост, развитие и продуктивность.

Таким образом, ***основные объекты*** количественного анализа в сельском хозяйстве – это почва, растения, удобрения, хи-

мические средства защиты растений, корма, продукция животноводства и растениеводства. Важным приложением количественного анализа является контроль загрязненности экологических объектов.

## 2.2. Химические методы количественного анализа

Существуют три основных химических метода количественного анализа:

1. **Гравиметрический (весовой) анализ** – основан на точном определении массы анализируемой пробы и продукта ее химического превращения.

Это исторически самый старый и наиболее точный классический метод. Чаще всего выполняется в следующей последовательности (*метод осаждения*):

- точное взвешивание анализируемой пробы (*навески*);
- растворение навески;
- количественное выделение аналита в виде малорастворимого соединения (*осаждаемой формы*);
- очистка осадка от примесей и приведение его к строго определенному стехиометрическому составу (фильтрование, промывание, высушивание, прокаливание);
- точное взвешивание конечного продукта (*гравиметрической формы*);
- вычисление массы аналита и его массовой доли в исходном образце по массе гравиметрической формы.

2. **Титриметрический (объемный) анализ** – основан на точном измерении количества реактива, израсходованного на реакцию с аналитом.

Это второй классический метод количественного анализа, более простой и требующий меньших затрат времени, чем гравиметрический. Обычно выполняется путем точного измерения объемов реагирующих растворов, причем кон-

центрация реактива должна быть точно известна. Раствор реактива добавляют к исследуемому раствору до момента, когда аналит полностью вступит в реакцию. Этот момент (*точку эквивалентности*) находят с помощью индикаторов или инструментальными способами. Зная концентрацию и затраченный объем раствора реактива, находят содержание компонента в исходном объекте.

3. **Газоволюмометрический анализ** – основан на определении объема компонентов газовой смеси, поглощаемых при пропускании через специальные реактивы.

Данный метод используют в основном для контроля технологических процессов.

Химические методы характеризуются высокой точностью, достаточной для большинства задач количественного анализа. Однако их чувствительность недостаточна для определения некоторых примесей в чистых материалах, сама процедура определения довольно длительна и трудоемка (особенно в гравиметрии), область применения ограничена.

Поэтому в настоящее время основное внимание уделяется разработке новых, более чувствительных и быстрых методов анализа, и наиболее перспективны в этом отношении физико-химические и физические методы.

### 2.3. Основные этапы анализа

*Ходом*, или *схемой анализа* называют *последовательность* выполнения всех операций анализа.

**Основные этапы количественного анализа:**

- 1) *выбор метода* анализа;
- 2) *отбор пробы*, ее усреднение и взятие навески;
- 3) *разложение* или *растворение* пробы;
- 4) *разделение компонентов* (или выделение определяемого компонента) и *концентрирование*;
- 5) *количественное измерение*;
- 6) *расчет* результатов анализа.

Не каждый анализ включает все перечисленные этапы. Например, при контроле качества продукции проводится анализ объектов известного состава с использованием стандартных методик. В этом случае выбор метода анализа не требуется.

Иногда нет необходимости растворять пробу или предварительно разделять компоненты, а вместо концентрирования может потребоваться разбавление. Нередко характер объекта или пробы позволяет перейти непосредственно к количественному измерению.

### 2.3.1. Отбор пробы

Главная цель данной операции – *получить представительную пробу*, то есть отражающую средний состав объекта.

При анализе больших объектов для исследования достаточно совсем немного вещества. Чаще всего объект неоднороден по составу – например, большие партии промышленного или сельскохозяйственного сырья, топлива, удобрений и т. д. Состав однократно взятой пробы в этом случае может сильно отличаться от среднего состава объекта. Поэтому для таких объектов используют многократный отбор проб по специальным схемам, с последующим *усреднением* и отбором окончательной (*средней*) пробы.

Из подготовленной средней пробы берут так называемую *навеску* для анализа – **порцию с точно измеренной массой**. Для определения массы навески используют специальные *аналитические* весы, позволяющие взвешивать до десятых и сотых долей миллиграмма.

### 2.3.2. Разложение пробы и растворение

Главная цель этой операции – *перевести в раствор все интересующие компоненты* пробы и не допустить их потерь.

Разложение проводится с целью превращения аналитов в формы, пригодные для последующего растворения, а также для удаления мешающих компонентов. Иногда для этого достаточно простого нагревания (прокаливания) пробы, иногда требуется нагревание или сплавление со специальными реагентами (плавнями).



Для растворения твердых проб используют чаще всего неорганические кислоты<sup>4</sup> (серную, соляную, азотную, плавиковую) или их смеси. В некоторых случаях требуется дополнительная обработка нерастворившегося остатка.

### 2.3.3. Разделение (выделение)

Цель – *отделить мешающие компоненты* или *выделить аналиты* в удобной для анализа форме.

На практике применяются разнообразные *методы разделения*:

- *химические* – например, *осаждение* в форме малорастворимых соединений;
- *физические* – в частности, *отгонка*, *сублимация*, *плавление*;
- *физико-химические* – *экстракция*, *ионный обмен*, *хроматография* и др.

### 2.3.4. Количественное измерение

Цель данного этапа – *определить интенсивность аналитического сигнала*.

В зависимости от метода анализа, интенсивностью аналитического сигнала является, например:

- *масса* высушенного или прокаленного осадка (в *гравиметрии*);
- *объем* раствора реагента, израсходованный на реакцию (в *титриметрии*);
- *оптическая плотность* раствора (в *фотометрии*);
- *интенсивность излучения* пламени в определенной области спектра (в *эмиссионной спектрофотометрии*);
- *сила тока*, протекающего через исследуемый раствор (в *вольтамперометрии*);
- *количество электричества*, затраченного на электрохимическую реакцию (в *кулонометрии*).

---

<sup>4</sup> Иногда употребляют устаревший термин “минеральные кислоты”.

### 2.3.5. Расчет результатов анализа

Цель – *вычисление содержания аналитов* в анализируемом объекте.

По результатам количественных измерений с помощью *уравнений связи* или эмпирических (*калибровочных*) графических зависимостей находят содержание компонента в анализируемой пробе, затем вычисляют содержание этих компонентов в исходном объекте.

**Уравнение связи** выражает зависимость между интенсивностью аналитического сигнала и содержанием анализируемого компонента.

Представляется обычно в форме

$$P = f(c),$$

где  $P$  – интенсивность аналитического сигнала,  $c$  – концентрация компонента.

В качестве уравнений связи могут использоваться не только теоретически обоснованные соотношения, но и эмпирические – например, уравнения *линейной* или *нелинейной регрессии*.

## 2.4. Математическая обработка результатов количественного анализа

### 2.4.1. Точные и приближенные числа

*Числами* в практической деятельности обычно называют цифровую запись численных значений величин. В этом смысле различают *точные* и *приближенные числа*.

Точные числа в практике измерений встречаются сравнительно редко. В частности, к таким числам относятся:

- количество выполненных измерений;
- порядковый номер элемента в периодической системе элементов;
- валентность элемента;

- кратность и дольность единиц измерения;<sup>5</sup>
- стехиометрические коэффициенты.

**Точное число** выражает истинное значение данной величины.

Точными могут быть численные значения рациональных<sup>6</sup> величин, но лишь в том случае, если при их вычислении использовались **только точные числа**.

**Приближенное число** выражает данную величину с некоторой погрешностью.

К приближенным числам можно отнести результаты измерения любой физической величины, например: длины, массы, объема, температуры, силы тока, оптической плотности.

Точность результата, полученного путем вычислений с приближенными числами, зависит от точности этих чисел.

**Результат не может быть более точным, чем наименее точное число, участвующее в вычислении.**

Например, при нахождении суммы приближенных чисел точность результата фактически ограничивается слагаемым, имеющим наибольшую абсолютную погрешность.<sup>7</sup>

Поэтому нет смысла вычислять конечный результат с большей точностью, чем это позволяют исходные данные. При необходимости получения более точных результатов следует использовать более точные методы измерения.

Если приближенное вычисление выполняется с большой степенью точности, то перед результатом ставится знак “равно” (=); в случае малой точности результата или при его округлении используют знак “приблизительно равно” ( $\approx$ ).

---

<sup>5</sup> Например, отношение тонны к килограмму равно точно 1000, а отношение миллилитра к литру составляет точно 0,001.

<sup>6</sup> То есть величин, представимых обыкновенными дробями. Натуральные и целые числа также относятся к рациональным числам.

<sup>7</sup> Если точнее, абсолютная погрешность суммы равна сумме абсолютных погрешностей всех слагаемых. Следовательно, основной вклад в ее величину вносит слагаемое с наибольшей погрешностью.

**Пример 1.**

Вычислить относительную молекулярную массу ( $M_r$ ) железного купороса  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

*Ответ.*

$$M_r(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = M_r(\text{FeSO}_4) + 7 \cdot M_r(\text{H}_2\text{O})$$

В периодической системе найдем значения относительных атомных масс:

$$A_r(\text{Fe}) = 55,847; \quad A_r(\text{S}) = 32,066;$$

$$A_r(\text{O}) = 15,9994; \quad A_r(\text{H}) = 1,00794.$$

Наименее точными из них являются  $A_r(\text{Fe})$  и  $A_r(\text{S})$ , измеренные до 0,001. Поэтому в рассчитанном значении  $M_r(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$  следует оставить лишь три десятичных знака после запятой:

$$M_r(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 55,847 + 32,066 + 4 \cdot 15,9994 + \\ + 7 \cdot (2 \cdot 1,00794 + 15,9994) = 278,01756 \approx 278,018$$

**2.4.2. Значащие цифры и правила округления чисел**

Результаты измерений следует выражать числами с обоснованным количеством *значащих цифр*.

**Значащими** являются все цифры десятичной записи числа, начиная с первой слева, отличной от нуля.

Таким образом, **ведущие нули**, то есть стоящие левее первой цифры, отличной от нуля, не являются значащими.

**Пример 2.**

Сколько значащих цифр содержат следующие числа:  
0,0015; 0,001542?

*Ответ.*

Первое число содержит две, а второе – четыре значащие цифры.

Если нули расположены между значащими цифрами, то они также являются значащими.

**Пример 3.**

150,008 – число содержит шесть значащих цифр.

Стоящие в конце числа (*последующие*) нули могут быть как значащими, так и незначащими.

Для целых чисел количество *значащих последующих нулей* можно определить только при экспоненциальной форме записи.

**Пример 4.**

Определить количество значащих цифр при различных способах записи числа 300.

Ответ.

300,0 – четыре значащие цифры;

300 – количество значащих цифр неизвестно; значащими могут быть одна (“3”), две (“30”) или все три (“300”) цифры;

$3 \cdot 10^2$  – одна значащая цифра;

$3,0 \cdot 10^2$  – две значащие цифры;

$3,00 \cdot 10^2$  – три значащие цифры.

**Верными (достоверными)** являются значащие цифры десятичной записи числа, для которых погрешность не превышает единицы данного разряда.<sup>8</sup>

Остальные значащие цифры считаются *сомнительными (недостоверными)*.

В записи приближенного числа с явным указанием его погрешности сохраняют все верные и первую (или две первых) сомнительную значащую цифру. При этом значение погрешно-

<sup>8</sup> Такие цифры называют “верными в широком смысле”. В узком (или строгом) смысле верными являются цифры, если погрешность не превышает половины единицы данного разряда.

сти округляют в большую сторону до одной (или, соответственно, двух) значащих цифр.

**Пример 5.**

$$V = 10,6 \pm 0,1 \text{ мл.}$$

Здесь погрешность определения объема равна 0,1 мл, то есть не превышает единицы младшего разряда. Следовательно, все значащие цифры являются верными.

$$m = 3,5725 \pm 0,0002 \text{ г.}$$

Погрешность определения массы больше единицы младшего разряда ( $0,0002 > 0,0001$ ). Поэтому последняя цифра (“5”) является сомнительной.

$$c = 0,098738 \pm 0,000012 \text{ моль/л.}$$

Последние две цифры значения концентрации (“38”) являются сомнительными, так как для них величина погрешности превышает единицу соответствующего разряда ( $0,000012 > 0,00001$  и  $0,000012 > 0,000001$ ).

Если приближенное число записывается без указания погрешности, то сомнительные цифры отбрасывают.<sup>9</sup> Целые числа в этом случае следует выражать, во избежание неопределенности, в экспоненциальной форме.

**Пример 6.**

*Какие цифры являются значащими, а какие верными в следующих числах:*

$$302; 3,02; 0,302; 3,02 \cdot 10^{-2}?$$

*Ответ.*

Каждое из приведенных чисел содержит три значащих цифры. Если известно, что все числа являются правильно записанными, то верны все значащие цифры.

В противном случае следует считать последнюю значащую цифру (“2”) сомнительной.

<sup>9</sup> Такое число называется *правильно записанным*.

При **умножении или делении** приближенных чисел окончательный результат должен иметь столько же значащих цифр, сколько их имеет наименее точное число, участвующее в вычислении.

При **сложении или вычитании** приближенных чисел младший разряд результата должен соответствовать младшему разряду наименее точного числа, участвующего в вычислении.

Рекомендуется округлять результат только после выполнения всех математических действий.

**Окончательный результат округляют до первой сомнительной цифры.**

### ***Правила округления приближенных чисел:***

1) последнюю сохраняемую цифру **увеличивают на единицу**, если ближайшая отбрасываемая цифра **больше или равна 5** (*округление с увеличением*):

$$2,387 \approx 2,39$$

2) последнюю сохраняемую цифру **не изменяют**, если ближайшая отбрасываемая цифра **меньше 5** (*округление с уменьшением*):

$$2,383 \approx 2,38$$

Для упрощения вычислений можно использовать предварительное округление **до одинаковой точности**. В этом случае перед вычислением исходные числа желательно округлить по правилу **“запасной цифры”**, то есть таким образом, чтобы в них оставалось на одну значащую (“запасную”) цифру **больше**, чем в **наименее точном** числе. Это требуется для того, чтобы уменьшить накопление погрешностей округления при проведении расчетов.

**При вычислениях на калькуляторе необходимо следить за сохранением *последующих значащих нулей* в дробной части результата, так как они автоматически отбрасываются при выводе на дисплей.**

В этом случае результат записывают, добавляя необходимое число нулей, в соответствии с его ожидаемой точностью.

**Пример 7.**

При расчете на калькуляторе среднего объема израсходованного титранта получен результат

$$V_{cp} = (9,97 + 10,04 + 9,99) / 3 = 10 \text{ мл}$$

Как следует записать данную величину?

*Ответ.*

Очевидно, что результат должен содержать две значащие цифры после запятой, как и все слагаемые в выражении. Поэтому верной будет запись “10,00 мл”.

Точность большинства методов анализа такова, что достаточно округления конечного результата до **четырёх значащих цифр**.

### 2.4.3. Метрологические характеристики результатов анализа

Результаты любого количественного определения всегда содержат некоторую неточность (*погрешность*). Оценка погрешности является важной частью анализа, так как величина этой погрешности характеризует точность и достоверность полученного результата.

**Погрешностью измерения** называют отклонение результата измерения от истинного значения определяемой величины.

По способу представления различают *абсолютную* и *относительную* погрешности.

**Абсолютная погрешность** ( $\Delta x_i$ ) – это разность между результатом измерения ( $x_i$ ) и истинным значением измеряемой величины ( $\mu$ )

$$\Delta x_i = x_i - \mu. \quad (1)$$

Абсолютная погрешность имеет размерность измеряемой величины. Она также имеет знак “+” или “–”, соответствующий завышению или занижению результата измерения.



**Относительная погрешность** ( $\delta_i$ ) – отношение абсолютной погрешности к истинному значению измеряемой величины

$$\delta_i = \frac{\Delta x_i}{\mu}. \quad (2)$$

Это безразмерная величина, и ее обычно выражают в процентах

$$\delta_{i,\%} = \frac{\Delta x_i}{\mu} \cdot 100\%. \quad (3)$$

Относительная погрешность имеет тот же знак, что и абсолютная погрешность.

В зависимости от **характера проявления** различают *систематические, случайные* и *грубые* погрешности. Получаемые на практике результаты анализа могут содержать одновременно все виды погрешностей, сумма которых определяет общую погрешность определения.

**Систематическая погрешность** – это погрешность, которая при повторных измерениях остается постоянной или закономерно изменяется.

**Знак** систематической погрешности от опыта к опыту **остается постоянным**, то есть систематическая погрешность только завышает или только занижает результат.

Систематические погрешности обусловлены постоянно действующими причинами, которые в принципе могут быть выявлены и устранены. В частности, к таким причинам относятся: неисправности или низкий класс точности приборов, некалиброванная мерная посуда, загрязнение реактивов, методические ошибки.

Для выявления и исключения систематических погрешностей используют различные приемы, например:

- выполнение анализа *независимыми методами*;
- проведение *холостого опыта*;
- анализ *стандартного образца*.

**Случайная погрешность** – это погрешность, которая при повторных измерениях изменяется случайным образом.

**Знак** случайной погрешности в серии измерений не остается постоянным, он **изменяется** также случайным образом.

Причинами таких погрешностей являются неконтролируемые изменения внешних факторов среды, ограниченная чувствительность и точность приборов, субъективные погрешности оператора.

Случайные погрешности исключить невозможно, так как в их появлении отсутствует однозначная закономерность. Тем не менее, можно снизить их величину путем увеличения числа измерений и последующей обработки результатов методами математической статистики.

**Грубая погрешность** (или *промах*) – погрешность, значительно превышающая ожидаемую при данных условиях величину.

Результат, содержащий грубую погрешность, резко выделяется по значению среди остальных измерений. Промахи возникают при небрежном выполнении анализа, а также в результате явных нарушений методики анализа или правил обращения с приборами и реактивами.

Промахи исключают путем проведения повторных измерений с соблюдением всех необходимых условий и правил.

**Достоверность результатов анализа** характеризуется такими понятиями, как *правильность, сходимость, воспроизводимость* и *точность*.

**Правильность** – это близость к нулю систематических погрешностей.

**Сходимость** – это близость друг к другу результатов измерений, выполненных в *одинаковых* условиях.

**Воспроизводимость** – это близость друг к другу результатов измерений, выполненных в *разных* условиях.

**Точность** – это близость результатов измерений к истинному значению измеряемой величины.

### 2.4.4. Основы статистической обработки результатов измерений

В математической статистике совокупность конечного числа однородных независимых случайных величин называется *выборкой* (*выборочной совокупностью*). Например, набор из  $n$  значений, полученных в серии повторных (*параллельных*) измерений некоторой величины  $x$ :

$$\{x_1, x_2, \dots, x_n\}.$$

Поскольку истинное значение измеряемой величины неизвестно, в качестве его приближенной оценки используют *среднее арифметическое* всех значений выборки, которое называется *выборочным средним*

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (4)$$

При достаточно большом объеме выборки ( $n \rightarrow \infty$ ) выборочное среднее стремится к истинному значению измеряемой величины,<sup>10</sup> то есть

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \right) = \mu.$$

Разность между отдельным значением выборки и выборочным средним называется *отклонением*

$$d_i = x_i - \bar{x}. \quad (5)$$

Важным показателем выборки является *дисперсия*, которая характеризует степень разброса значений выборки относительно выборочного среднего.

**Выборочная дисперсия**<sup>11</sup>

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n d_i^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2. \quad (6)$$

<sup>10</sup> Это следствие так называемого “закона больших чисел”, суть которого в том, что большое число независимо действующих случайных факторов взаимно компенсируют друг друга.

<sup>11</sup> Более точно – *несмещенная* (или *исправленная*) выборочная дисперсия.

Квадратный корень из выборочной дисперсии называется **стандартным отклонением**

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

**Относительное стандартное отклонение** – отношение стандартного отклонения к выборочному среднему

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}}. \quad (8)$$

**Доверительным интервалом** называют диапазон возможных значений случайной величины, а **доверительной вероятностью**<sup>12</sup> – вероятность того, что данная величина не выйдет за пределы доверительного интервала.

Из теории вероятностей следует, что большие значения случайных погрешностей менее вероятны, чем малые. Кроме того, одинаковые по величине погрешности с разным знаком равновероятны. В целом поведение случайных погрешностей соответствует **нормальному распределению Гаусса**, которое строго применимо лишь к бесконечно большим выборкам.

В практике химического анализа число повторных измерений обычно невелико, в результате чего влияние больших отклонений на величину выборочного среднего существенно возрастает. Поэтому для статистической обработки результатов анализа используют **распределение Стьюдента**, описывающее статистику *малых выборок*. Малой принято считать выборку объемом  $n < 30$ . При большем объеме выборки распределение Стьюдента мало отличается от так называемого *стандартного нормального распределения*, совпадая с ним при  $n \rightarrow \infty$ .

На рис. 1 и 2 приведены графики прямого и обратного распределения Стьюдента<sup>13</sup>, из которых видно, что между кривыми для  $n = 30$  и  $n = 1000000$  разница незначительна.

<sup>12</sup> Также используются термины “*степень доверия*”, “*уровень надежности*” и т. п.

<sup>13</sup> “*Прямым*” распределением Стьюдента называют функцию плотности распределения случайной величины  $t$ , а “*обратным*” – зависимость  $t$  от доверительной вероятности.

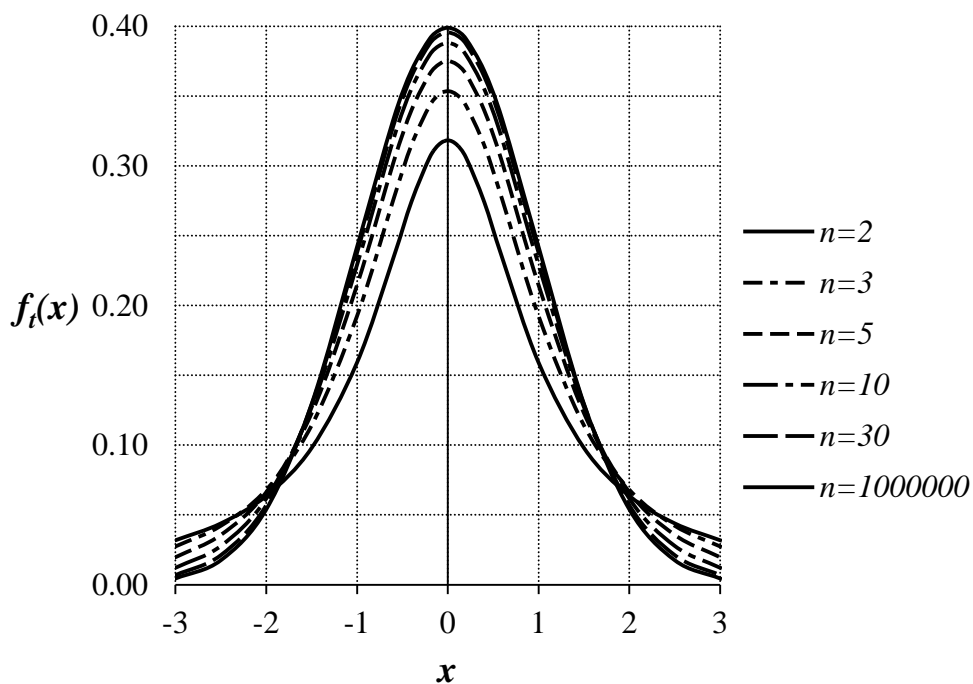


Рис. 1. Плотность распределения Стьюдента при различном объеме выборки

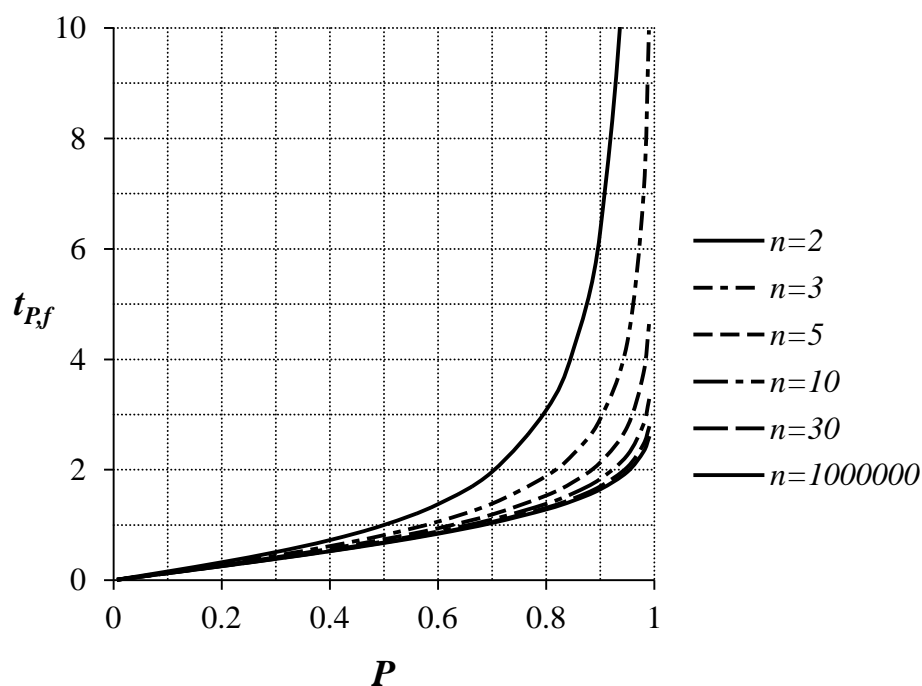


Рис. 2. Зависимость  $t$ -критерия Стьюдента от доверительной вероятности

Для оценки погрешности выборочного среднего задают величину доверительной вероятности  $P$  (обычно принимают

$P = 0,95$ ) и вычисляют пределы доверительного интервала (*доверительные пределы*), используя табличные значения (табл. 2) коэффициентов (*квантилей*) распределения Стьюдента  $t_{P,f}$  для числа степеней свободы  $f = n - 1$ :

$$\left[ \bar{x} - t_{P,f} \frac{S}{\sqrt{n}}, \bar{x} + t_{P,f} \frac{S}{\sqrt{n}} \right]. \quad (9)$$

Таким образом, можно ожидать, что истинное значение измеряемой величины  $\mu$  находится (с вероятностью  $P$ ) в пределах доверительного интервала

$$\bar{x} - t_{P,f} \frac{S}{\sqrt{n}}, \mu, \bar{x} + t_{P,f} \frac{S}{\sqrt{n}}.$$

Величина  $\Delta\bar{x} = \pm t_{P,f} \frac{S}{\sqrt{n}}$  называется *вероятной погрешностью среднего* при доверительной вероятности  $P$ .

**Таблица 2.** Критические значения  $t$ -критерия Стьюдента

Число измерений, $n$	Число степеней свободы, $f$	$t$ -критерий ( $t_{P,f}$ , двусторонний)		
		$t_{0,95,f}$	$t_{0,98,f}$	$t_{0,99,f}$
2	1	12,71	31,82	63,66
3	2	4,303	6,965	9,925
4	3	3,182	4,541	5,841
5	4	2,776	3,747	4,604
6	5	2,571	3,365	4,032
7	6	2,447	3,143	3,707
8	7	2,365	2,998	3,500
9	8	2,306	2,897	3,355
10	9	2,262	2,821	3,250
15	14	2,145	2,625	2,977
20	19	2,093	2,540	2,861
30	29	2,045	2,462	2,756

Часто вычисляют также *вероятную относительную погрешность среднего*, выражая эту величину в процентах:

$$S_{r,\%} = \frac{\Delta\bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100\% = \pm t_{P,f} \frac{S}{\bar{x}\sqrt{n}} \cdot 100\%. \quad (10)$$

Из соотношений (9) и (10) следует, что **точность результата анализа возрастает с увеличением числа измерений**.

Как видно из табл. 2, с возрастанием числа степеней свободы величина коэффициентов Стьюдента уменьшается. Однако при величинах  $f > 5$  уменьшение значений  $t_{P,f}$  становится все менее выраженным. Следовательно, увеличение числа измерений свыше 4–5 не будет приводить к существенному сужению доверительного интервала. В аналитической химии обычно выполняют повторные измерения **до получения трех сходящихся результатов**.

Если результат анализа вычисляется как сумма, разность, произведение или частное измеренных величин, то погрешность конечной величины превышает погрешности отдельных измерений:

1. *Дисперсия суммы* или *разности* приближенных величин равна *сумме дисперсий* каждой из этих величин

$$S^2 = S_1^2 + S_2^2 + \dots + S_n^2 = \sum_n S_i^2,$$

Следовательно, *средняя квадратичная погрешность* суммы или разности равна

$$S = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + \dots + S_n^2} = \sqrt{\sum_n S_i^2}. \quad (11)$$

2. В случае *произведения* или *частного* приближенных величин суммируются *квадраты относительных стандартных отклонений*

$$S_r^2 = \left(\frac{S}{\bar{x}}\right)^2 = \left(\frac{S_1}{\bar{x}_1}\right)^2 + \left(\frac{S_2}{\bar{x}_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{S_n}{\bar{x}_n}\right)^2 = \sum_n \left(\frac{S_i}{\bar{x}_i}\right)^2,$$

поэтому *средняя квадратичная относительная погрешность* произведения или частного равна

$$S_r = \sqrt{\left(\frac{S_1}{\bar{x}_1}\right)^2 + \left(\frac{S_2}{\bar{x}_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{S_n}{\bar{x}_n}\right)^2} = \sqrt{\sum_n \left(\frac{S_i}{\bar{x}_i}\right)^2}. \quad (12)$$

При обработке результатов анализа часто возникает необходимость выявления *промахов* и исключения их из выборки. Для этого применяют различные статистические критерии. Например, при небольшом числе измерений (от 3 до 10) часто используют **Q-критерий** (*Q-тест Диксона*)

$$Q = \frac{|x_1 - x_2|}{R}, \quad (13)$$

где  $x_1$  – сомнительное значение,  $x_2$  – соседнее (то есть ближайшее к нему по величине) значение,  $R = x_{\max} - x_{\min}$  (*размах варьирования*),  $x_{\max}$  и  $x_{\min}$  – максимальное и минимальное значения в выборке.

Рассчитанные величины  $Q$  сравнивают с табличными критическими значениями (табл. 3) при данных  $P$  и  $n$ . Если рассчитанная величина  $Q$  больше табличной  $Q_{\text{табл}}$ , то сомнительный результат является *грубой ошибкой (промахом)* и его следует исключить из расчета выборочного среднего.

**Таблица 3.** Критические значения Q-критерия Диксона

Число измерений, $n$	Q-критерий ( $r_{10}$ , двусторонний)			
	$P = 0,90$	$P = 0,95$	$P = 0,98$	$P = 0,99$
3	0,9411	0,9704	0,9881	0,9940
4	0,7651	0,8293	0,8886	0,9201
5	0,6423	0,7103	0,7819	0,8234
6	0,5624	0,6278	0,6987	0,7437
7	0,5077	0,5694	0,6371	0,6809
8	0,4673	0,5271	0,5914	0,6336
9	0,4363	0,4935	0,5554	0,5952
10	0,4122	0,4666	0,5260	0,5658



Если величина  $Q$  близка к  $Q_{\text{табл}}$ , следует оставить значение в выборке или обратиться к более точным критериям. В частности, широко используется так называемый **3S-критерий** (известный также как “*правило трех сигм*”)<sup>14</sup>:

**Если сомнительный результат отличается от среднего арифметического на величину более утроенного стандартного отклонения, то он является промахом и его следует отбросить**

$$|x_i - \bar{x}| > 3S = 3 \cdot \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}. \quad (14)$$

3S-критерий применяют, предварительно находя стандартное отклонение для выборки без сомнительной величины. Если принимается решение оставить эту величину в выборке, то вычисление  $S$  проводят повторно.

**Не допускается отбрасывание сомнительного значения лишь на основании интуитивных соображений.**

### Вопросы и задания для самоконтроля

1. В чем состоят цель и задачи количественного анализа?
2. Что такое “интенсивность аналитического сигнала”?
3. Для чего применяют количественный анализ в сельскохозяйственной практике?
4. Перечислите и охарактеризуйте основные химические методы количественного анализа.
5. Каковы достоинства и недостатки химических методов анализа по сравнению с инструментальными методами?
6. Что называют “ходом анализа”? Перечислите основные этапы количественного анализа.
7. В чем заключается и каким образом осуществляется операция отбора пробы?

---

<sup>14</sup> Точнее, “*правило трех S*”, так как в данном случае анализируется не среднеквадратичное ( $\sigma$ ), а стандартное отклонение ( $S$ ).

8. Какова цель операций разложения и растворения пробы?
9. Какие методы разделения применяются в аналитической практике? Приведите примеры.
10. Приведите примеры физических величин, которые могут служить интенсивностью аналитического сигнала.
11. В чем заключается расчет результатов анализа?
12. Что такое “уравнение связи”?
13. Чем отличаются точные числа от приближенных?
14. Что называют “значащими цифрами” приближенного числа? Являются ли значащими нули, записанные явно в конце десятичной дроби?
15. Сколько значащих цифр в результате необходимо оставлять при арифметических действиях (сложении, вычитании, умножении, делении) над числами?
16. Сколько значащих цифр содержат следующие числа: 0,350; 0,00567; 260,007;  $5 \cdot 10^2$ ;  $4,00 \cdot 10^{-4}$ ?
17. Вычислите относительную молекулярную массу кристаллогидрата щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
18. Найдите сумму, произведение и частное приближенных чисел  $5,158 \cdot 10^3$  и 24,7. Запишите результаты, сохраняя только верные значащие цифры.
19. Какие цифры являются значащими, а какие верными в следующих числах:  $5030 \pm 1$ ; 50,30;  $0,5030 \pm 0,0015$ ;  $5,03 \cdot 10^{-3}$ ?
20. Что называют “погрешностью измерения”?
21. Чем различаются абсолютная и относительная погрешность?
22. Какие виды погрешностей различают в зависимости от характера проявления? Каковы их особенности?
23. Какие приемы используют для выявления и исключения систематических погрешностей?
24. Каковы причины возникновения систематических погрешностей? Приведите примеры.

25. Чем обусловлены случайные погрешности? Приведите примеры.
26. Какой вид погрешности называется “промахом”? Какие статистические критерии используют для исключения промахов из выборки?
27. При анализе образца алюминиевой бронзы в серии параллельных определений получены следующие значения массовой доли алюминия (%): 7,48; 7,49; 7,58; 7,47; 7,50. Проведите проверку выборки на присутствие грубых ошибок (для доверительной вероятности 0,95).
28. Приведите определения понятий, характеризующих достоверность результатов анализа.
29. Какой статистический параметр используют для приближенной оценки истинного значения измеряемой физической величины?
30. Приведите определения понятий: “отклонение”, “выборочная дисперсия”, “стандартное отклонение”, “доверительный интервал”, “доверительная вероятность”.
31. Почему в аналитической практике повторные измерения обычно выполняют до получения трех сходящихся результатов?
32. В серии повторных титрований раствора кислоты раствором щелочи получены следующие значения объема титранта (мл): 10,77; 10,88; 10,90; 10,80; 10,85; 10,84. Рассчитайте выборочное среднее, выборочную дисперсию, стандартное отклонение. Используя табличные значения  $t_{P,f}$ , определите пределы доверительного интервала при  $P = 0,98$ .
33. Студент выполнял лабораторную работу по определению жесткости водопроводной воды методом комплексонометрического титрования и получил следующие значения объема титранта (мл): 8,84; 8,81; 8,70; 8,69; 8,77; 8,61. Рассчитайте вероятную погрешность среднего при доверительной вероятности 0,95.

# Глава 3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

## 3.1. Основы титриметрии

**Сущность** титриметрического анализа – точное измерение количества реактива, израсходованного на реакцию с аналитом.

Основной операцией в титриметрическом анализе (сокращенно – *титриметрии*) является *процесс титрования*.

**Титрование** – это постепенное прибавление контролируемого количества реактива к анализируемому веществу.

Постепенно прибавляемый раствор реагента, по количеству которого устанавливают содержание аналита, называют *рабочим раствором*, или **титрантом**.<sup>15</sup>

*Титр* – один из способов выражения концентрации раствора. Поэтому раствор, концентрация которого точно известна, называют *титрованным*, или *стандартным*.

Устаревшее название титриметрического метода – **объемный** анализ – связано с тем, что наиболее распространенным способом измерения количества реагента является измерение объема раствора, затраченного на реакцию. Однако существуют и другие варианты метода – в частности, с использованием:

- взвешивания (*весовое титрование*),
- отсчета капель титранта (*капельное титрование*),
- измерения времени (*темпометрическое титрование*)
- измерения количества электричества (*кулонометрическое титрование*).

Титриметрический метод основан на известном стехиометрическом законе – **законе эквивалентов**:

---

<sup>15</sup> Иногда применяют так называемое *реверсивное титрование*, когда титрантом является анализируемый раствор. В этом случае понятия “титрант” и “рабочий раствор” не совпадают. Кроме того, рабочими растворами часто называют не только титрант, но растворы других реактивов, применяемые в данном анализе.

## ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

---

**Вещества взаимодействуют между собой в количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам.**

*Химическим эквивалентом* называют некую реальную или условную частицу, которая может присоединять, высвобождать или каким-либо другим образом соответствовать одному атому или иону водорода.

Согласно этому определению, эквивалент является условной структурной единицей вещества. Поэтому к нему применимы понятия “количество вещества” и “молярная масса”.

*Молярная масса эквивалента*<sup>16</sup> – это масса одного моля эквивалентов вещества, выраженная в стандартных единицах массы.

Эта величина составляет некоторую долю от молярной массы или равна ей:

$$M_{\text{Э}}(\text{в-ва}) = \frac{M(\text{в-ва})}{n} = f \cdot M(\text{в-ва}), \quad (15)$$

где  $n = 1, 2, 3, \dots$  – число эквивалентности;  $f = \frac{1}{n}$  – фактор эквивалентности.

Величина  $n$  (или  $f$ ) зависит от того, в какую реакцию вступает данное вещество. Поэтому всегда необходимо знать, для какой именно реакции (или для какого типа реакций) определен данный эквивалент.

В окислительно-восстановительных превращениях понятие “эквивалент” удобно связывать с числом электронов, переданных в ходе реакции. В этом случае

$$M_{\text{Э}}(\text{в-ва}) = \frac{M(\text{в-ва})}{n_e}, \quad (16)$$

где  $n_e$  – число электронов, отданных или принятых одной формульной единицей<sup>17</sup> вещества.

---

<sup>16</sup> Устаревшее название – “эквивалентная масса”.

<sup>17</sup> Реальная или условная частица вещества, соответствующая определенной химической формуле.

Постепенное прибавление реактива необходимо для того, чтобы не пропустить момент, когда определяемое вещество полностью вступит в реакцию.

**Момент титрования, когда количество добавленного реактива *точно соответствует* (эквивалентно) количеству аналита, называется *точкой эквивалентности (ТЭ)*, или *точкой стехиометричности*.**

**Главной целью титрования является как можно более точное определение ТЭ.**

Теоретически, ТЭ – момент *полного завершения* аналитической реакции. Но на практике это верно, когда реакция протекает достаточно быстро, или скорость титрования достаточно мала.

**Установленный на практике момент окончания реакции называют *конечной точкой титрования (КТТ)*.**

КТТ в принципе не совпадает с ТЭ вследствие наличия погрешностей в анализе. Для установления (*фиксации*) КТТ используют различные способы, из которых основными являются *индикаторный* и *инструментальный*.

**Индикаторный способ** основан на способности некоторых веществ изменять свою окраску в присутствии избытка определяемого вещества или титранта. Такие вещества называются *индикаторами*<sup>18</sup>.

**Инструментальный способ** основан на прямом измерении какого-либо свойства раствора, связанного с содержанием аналита или титранта – например, *pH* (в потенциометрическом титровании) или электропроводности (в кондуктометрическом титровании).

Если аналитическая реакция протекает медленно, процедура титрования сильно затягивается. В случаях, когда реакция обратима (то есть протекает не до конца) или сопровождается побочными взаимодействиями, анализ становится неточным. Поэтому не всякая реакция пригодна для титрования.

---

<sup>18</sup> От латинского слова *indicare* – показывать, обнаруживать.

**Требования к аналитической реакции** в титриметрии:

- 1) строгая стехиометричность;
- 2) практическая необратимость, то есть количественное протекание реакции в прямом направлении;<sup>19</sup>
- 3) достаточно высокая скорость;
- 4) отсутствие побочных реакций (в том числе с посторонними веществами в анализируемом растворе);
- 5) наличие надежного способа установления КТТ.

**Достоинствами титриметрического анализа являются:**

- высокая точность (относительная погрешность титрования находится в пределах 0,1...0,5%);
- простота выполнения процедуры титрования;
- оперативность, достаточная для большинства ситуаций;
- возможность автоматизации процесса титрования.

### 3.2. Методы и способы титрования

В зависимости от *типа* используемых аналитических реакций выделяют следующие группы титриметрических методов:

1. **Кислотно-основное титрование** (*метод нейтрализации*) – основано на реакциях образования воды, слабых кислот или слабых оснований.
2. **Осадительное титрование** (*метод осаждения*) – основано на реакциях образования малорастворимых соединений.
3. **Окислительно-восстановительное титрование** (*редоксиметрия, или редокс-метод*) – основано на реакциях окисления-восстановления.
4. **Комплексометрическое титрование** (*комплексометрия*) – основано на реакциях комплексообразования.

---

<sup>19</sup> Другими словами, константа равновесия должна иметь достаточно большую величину, порядка  $10^6 \dots 10^7$  или выше.

Каждая из перечисленных групп методов имеет свою специфику, связанную с химическими свойствами определяемых веществ и реагентов, способами фиксации КТТ, источниками погрешностей и областями практического применения.

Процедура титрования может различаться в зависимости от особенностей анализируемого компонента.

### **Основные способы (приемы) титрования:**

1. **Прямое титрование** – аналит *непосредственно реагирует* с титрантом.

В прямом титровании используют один стандартный раствор, который обычно приливают по каплям к анализируемому раствору. Это наиболее простой и потому наиболее часто применяемый прием. Прямое титрование возможно, если между реагентом и аналитом непосредственно протекает химическая реакция, отвечающая всем требованиям к аналитическим реакциям для титриметрии.

2. **Обратное титрование** (или *титрование по остатку*) – титруется не сам аналит, а *остаток* прореагировавшего с ним реактива.

К анализируемому раствору добавляют заведомый избыток раствора первого реагента (*основной раствор*), после чего не вступивший в реакцию остаток реактива титруют раствором второго реагента (*вспомогательный раствор*). Таким образом, в обратном титровании требуются два стандартных раствора – основной и вспомогательный.

3. **Титрование заместителя** (*заместительное, или косвенное титрование*) – вместо аналита титруется *продукт* его стехиометрической реакции со вспомогательным реагентом.

К определяемому веществу добавляют специальный реагент, вступающий с ним в реакцию, после чего образовавшийся в эквивалентном количестве продукт взаимодействия оттитровывают. В этом случае требуется лишь один титрованный рабочий раствор, концентрация специального реагента особого значения не имеет.



Обратное титрование и титрование заместителя являются более трудоемкими способами и содержат больше источников возможных ошибок, чем прямое титрование. Поэтому их используют в ситуациях, когда прямое титрование невозможно или трудноосуществимо. В частности, если аналит не взаимодействует непосредственно с титрантом, или протекают мешающие побочные процессы, или невозможно подобрать надежный способ фиксации КТТ.

### 3.3. Кривые титрования

***Кривая титрования*** – это графическая зависимость свойства анализируемого раствора от количества добавленного титранта.

Измеряемое физическое свойство титруемого раствора должно быть однозначно связано с содержанием в нем аналита. Например, это может быть концентрация ионов титруемого компонента или титранта, показатель активности (в том числе  $pH$ ), удельная электропроводность, оптическая плотность раствора, плотность тока на рабочем электроде и др.

Кривые титрования служат важной количественной характеристикой титриметрических методов, позволяя выбирать оптимальные условия проведения анализа, оценивать точность и принципиальную возможность использования данного метода в конкретных ситуациях. В частности, на основании кривых нейтрализации выбирают индикаторы для определения КТТ.

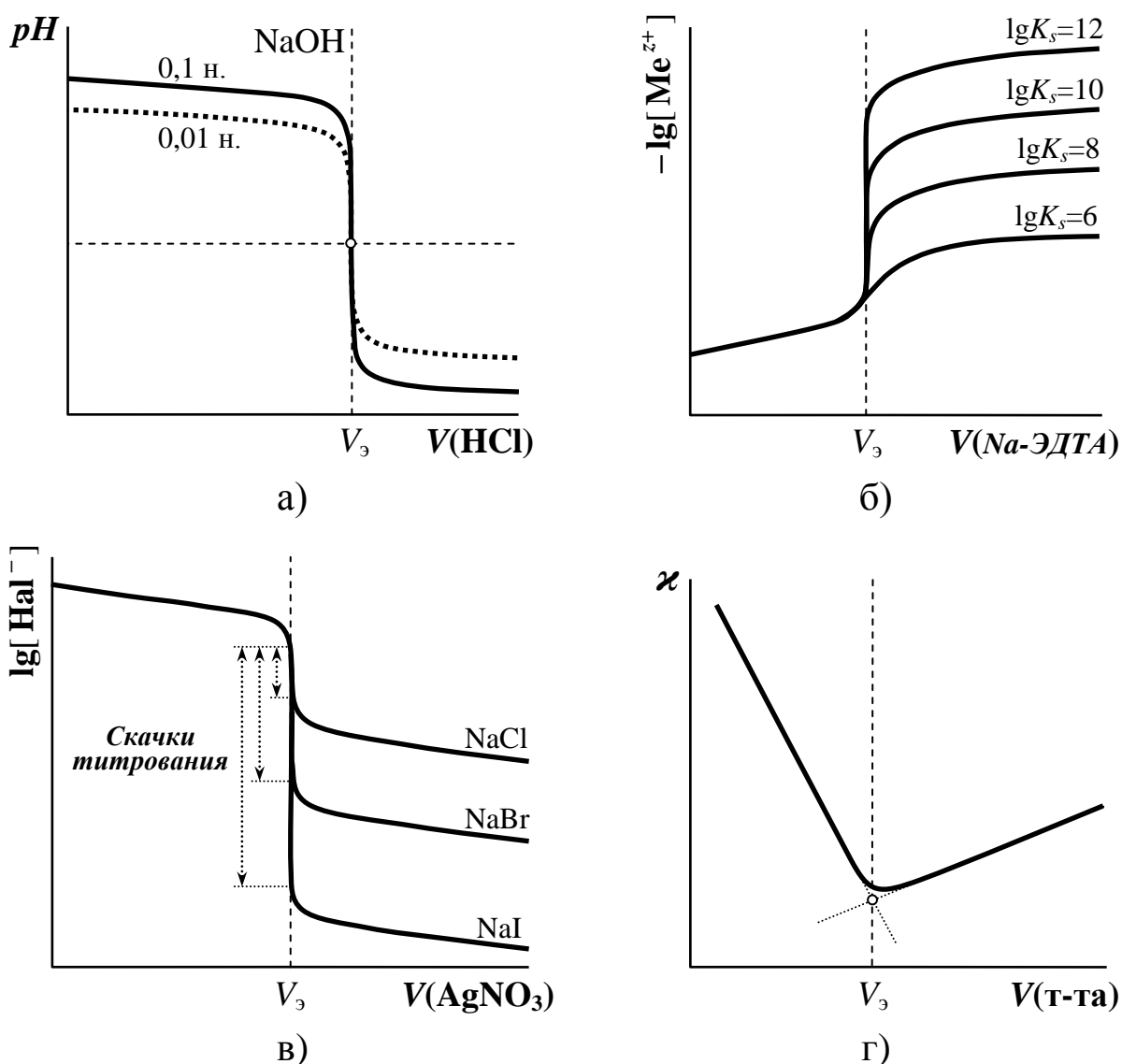
Обычно кривые титрования строят в координатах “*свойство раствора – объем титранта*”. Если величина такого свойства в ходе титрования изменяется в пределах нескольких порядков, то используют логарифм этой величины. На рис. 3 показан вид типичных кривых титрования для различных титриметрических методов. Особенностью логарифмических кривых титрования является наличие так называемых “*скачков титрования*”.

***Скачок титрования*** – это резкое изменение свойства анализируемого раствора вблизи точки эквивалентности.

*Величина скачка* определяется константой равновесия аналитической реакции, протекающей при титровании, и зависит от исходных концентраций титранта и аналита.

Для большинства титриметрических определений погрешность составляет не менее 0,1%. Поэтому

*величина скачка* понимается как диапазон изменения регистрируемого свойства титруемого раствора при изменении объема добавленного титранта в пределах  $\pm 0,1\%$  от эквивалентного объема ( $V_3$ ).



**Рис. 3.** Примеры кривых титрования методами:

- а) нейтрализации, б) комплексонометрии,
- в) осаждения, г) кондуктометрии

### 3.4. Реактивы и растворы в титриметрическом анализе

Общее требование к реактивам и растворам, применяемым в химическом анализе – они не должны содержать примесей, мешающих определению.

В целях анализа рекомендуется использовать как можно более чистые вещества. Для химических реактивов, производимых в Российской Федерации, в зависимости от степени очистки установлены *квалификации*:

- “*технический*” (“тех.”) – низшая категория качества, содержание основного компонента не менее 70%<sup>20</sup>, этикетка маркируется *коричневым* цветом;
- “*чистый*” (“ч.”) – вещества общелабораторного назначения, содержание основного компонента не менее 98%, маркируется *зеленым* цветом;
- “*чистый для анализа*” (“ч.д.а.”) – содержание основного компонента обычно не менее 98%, а содержание некоторых примесей ограничено пределами, позволяющими применение реактива в аналитических целях, маркировка *синим* цветом;
- “*химически чистый*” (“х.ч.”) – реактивы для научных целей, содержание основного компонента более 99%, маркируется *красным* цветом.
- “*особо чистый*” (“ос.ч.”) – вещества специального назначения, содержание основного компонента не менее 99,9%<sup>21</sup>, маркируется *желтым* цветом.

---

<sup>20</sup> Здесь и далее указаны ориентировочные значения. Содержание основного компонента и примесей нормируется ГОСТом для каждого конкретного препарата и может сильно различаться для разных веществ.

<sup>21</sup> Для этой категории существуют 10 подклассов чистоты с установленным максимальным суммарным содержанием примесей. Для обозначения содержания основного компонента в профессиональной речи часто используют выражения “три девятки” (т. е. 99,9%), “четыре девятки” (т. е. 99,99%) и т. д.

Если чистота имеющихся реактивов недостаточна, то их подвергают дополнительной очистке. С этой целью применяют различные лабораторные методы:

- *перекристаллизация*,
- перегонка (*дистилляция, ректификация*),
- химическое осаждение,
- *экстракция*,
- *ионный обмен*,
- *адсорбция* и др.

Для приготовления растворов и ополаскивания аналитической посуды используют не водопроводную, а дистиллированную воду (*дистиллят*), причем часто воду двойной перегонки (*бидистиллят*).

Рабочие растворы точной концентрации (*титрованные растворы*) могут быть получены разными способами. Различают два типа титрованных растворов – *стандартные* и *стандартизированные*.

**Стандартные растворы (или *первичные стандарты*) – это рабочие растворы, точная концентрация которых известна или рассчитывается без дополнительных измерений.**

Как правило, такие растворы готовят из *точной навески* вещества с доведением объема до точного значения в специальной мерной посуде.

Вещества, используемые для приготовления стандартных растворов, помимо общих требований к аналитическим реагентам, должны удовлетворять некоторым специальным условиям:

- *устойчивость* при хранении (как в исходном виде, так и в растворе),
- *строгое соответствие* состава химической формуле,
- достаточная *растворимость*,
- по возможности *высокая молярная масса* (для снижения погрешности взвешивания).

Некоторые вещества не могут быть точно взвешены, так как поглощают влагу из воздуха, или летучи, или являются газами при обычных условиях (например,  $\text{HCl}$ ), или изменяются при хранении. В этих случаях можно приготовить раствор приблизительной концентрации, а затем определить точную концентрацию полученного раствора путем анализа.

**Стандартизированные растворы** (или *вторичные стандарты*) – это рабочие растворы, точная концентрация которых устанавливается по другим стандартным растворам.

*Процедура титрования с целью установления концентрации рабочего раствора называется стандартизацией.*

Вторичные стандарты менее точны, чем первичные, так как их концентрация содержит погрешность титрования (порядка 0,1...0,5%).

Для приготовления стандартных растворов часто используют так называемые **фиксаналы** (или *стандарт-титры*). Они представляют собой запаянные стеклянные ампулы, содержащие точное количество реактива для приготовления 1 л 0,1 н. или 0,01 н. раствора. Использование фиксаналов значительно упрощает приготовление стандартных растворов, так как позволяет исключить трудоемкую операцию взвешивания и связанные с ней возможные ошибки. Кроме того, выпускаются фиксаналы веществ, точное взвешивание которых в лабораторных условиях затруднительно ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  и др.).

### 3.5. Лабораторная посуда и оборудование в титриметрическом анализе

В титриметрическом анализе используется специальное оборудование и лабораторная посуда из химически стойких или термостойких сортов стекла. Обычный набор принадлежностей для титрования включает в себя:

- металлический штатив с держателями (рис. 4),
- бюретку,
- мерные колбы и пипетки различной вместимости,
- колбы для титрования.

**Бюретки** (рис. 5) – предназначены для точного измерения объема раствора (*титранта*), израсходованного на титрование.

Они представляют собой узкие стеклянные трубки, градуированные на выливание жидкости, и снабжены затворным устройством в виде шлифованного крана или резиновой трубки со стеклянным шариком (рис. 6). Чаще всего используют бюретки объемом 25 мл.

Точность титрования, как правило, ограничивается средним объемом одной капли, вытекающей из бюретки. Этот объем определяется свойствами раствора и диаметром кончика оттянутой части бюретки (“носика”), обычно равен 0,02...0,05 мл.

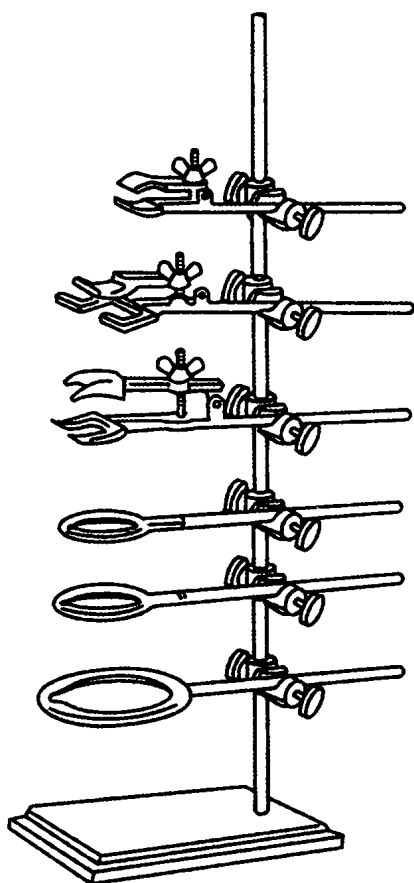


Рис. 4

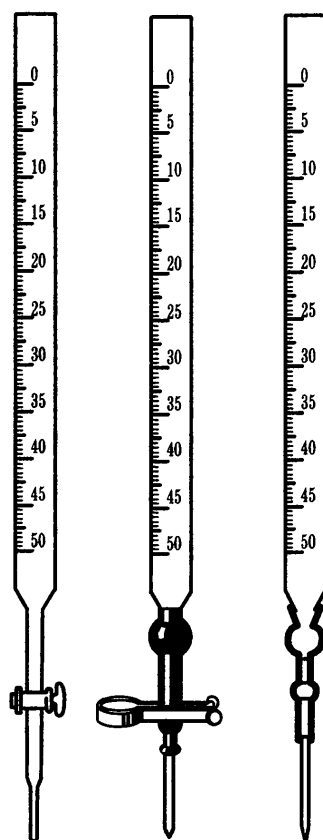


Рис. 5



Рис. 6

**Пипетки** (*мерные*) – предназначены для взятия *порции* исследуемого раствора *определенного объема* (*аликвоты*).

## ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

---

Обычные стеклянные пипетки бывают двух типов:

- *на фиксированный объем* (пипетки Мора) – калиброванные на строго определенный объем (рис. 7):
- *градуированные* – с измерительной шкалой на выливание или наполнение (рис. 8).

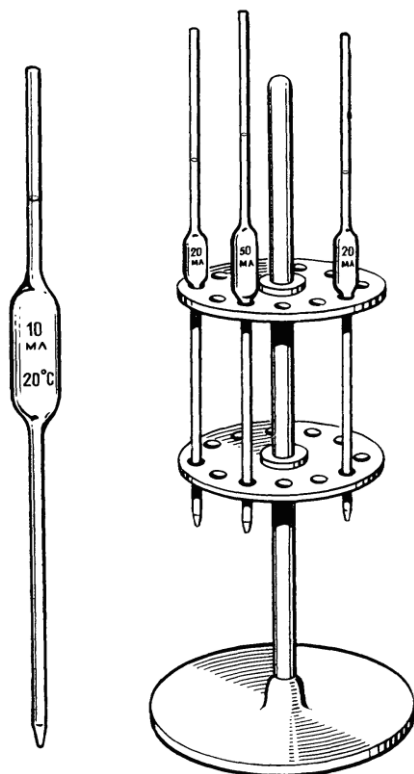


Рис. 7



Рис. 8

**Мерные колбы** – предназначены для приготовления стандартных растворов и для точного разбавления (*разведения*) исследуемых растворов.

Внешне отличаются от обычных колб длинным узким горлом, на которое нанесена кольцевая метка, соответствующая строго определенному объему (рис. 9).

В качестве **колб для титрования** обычно используют конические плоскодонные колбы (рис. 10) небольшого объема (100 – 300 мл), так как они наиболее удобны для перемешивания жидкостей.

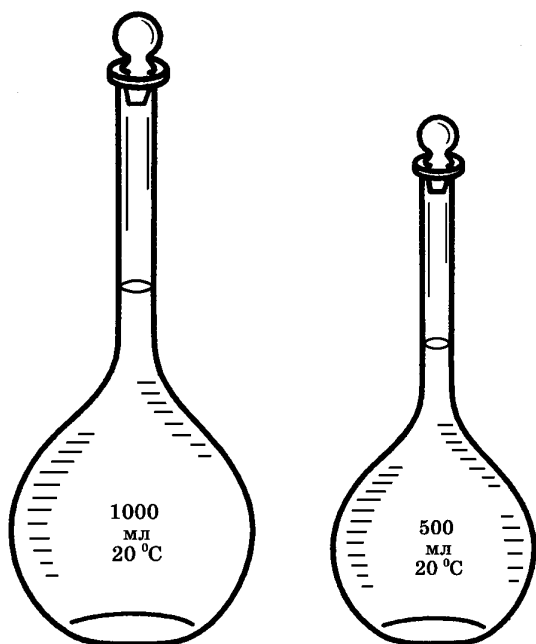


Рис. 9

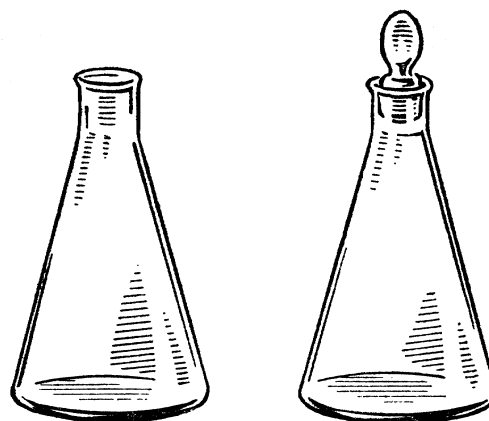


Рис. 10

Используется также вспомогательная посуда общего назначения, например:

- **мерные цилиндры** (рис. 11) и **мензурки** (рис. 12) – для приблизительного измерения объема нетитрованных растворов и воды;
- **стеклянные воронки** (рис. 13) – для переливания жидкостей в узкие сосуды (например, в бюретки, мерные колбы, склянки для хранения);
- **капельные пипетки** (рис. 14) – для отмеривания растворов по каплям (в частности, для добавления индикаторов в анализируемую пробу);
- **химические стаканы** (рис. 15) – для приготовления растворов и переливания жидкостей;
- **колбы** круглые плоскодонные (рис. 16) – для приготовления, хранения растворов и для других целей.

Колбы и химические стаканы, выполненные из **термостойкого** стекла, имеют специальную маркировку.

Существует и более сложное оборудование, например, **автоматические** бюретки и пипетки.



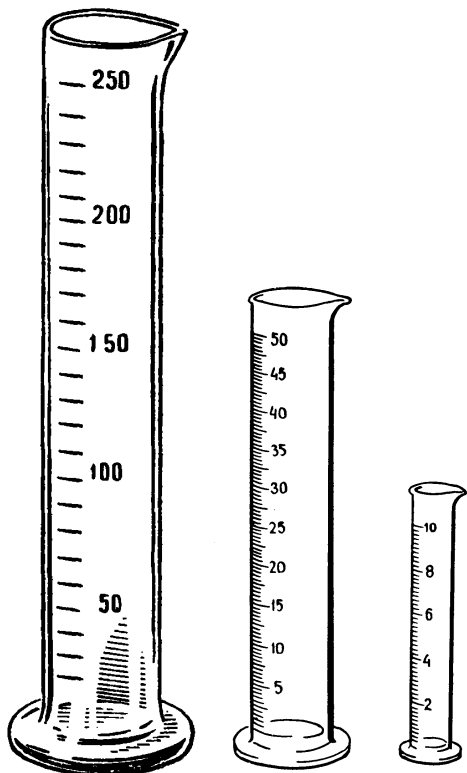


Рис. 11

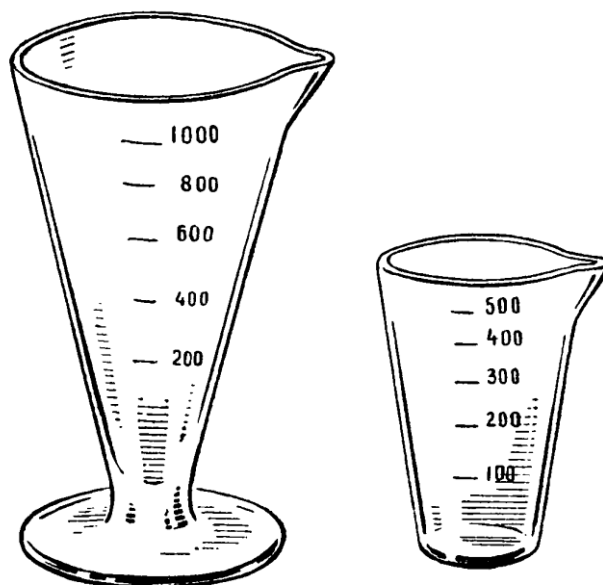


Рис. 12

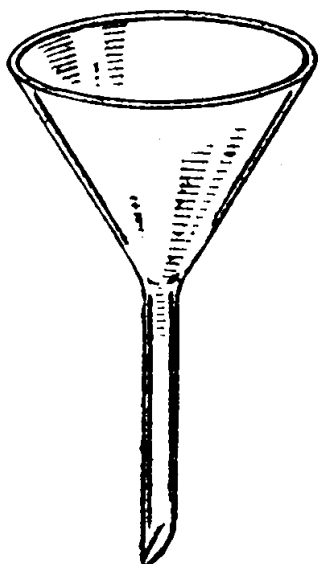


Рис. 13

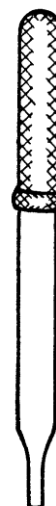


Рис. 14

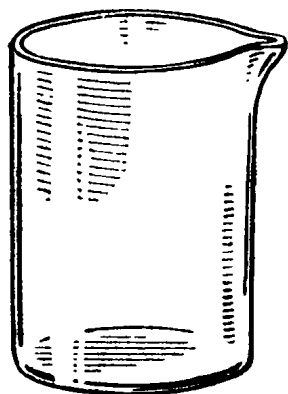


Рис. 15

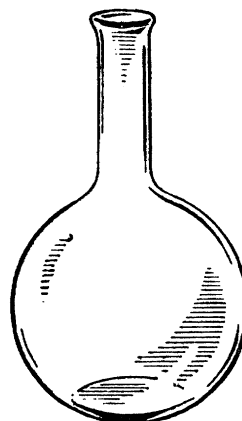


Рис. 16

## 3.6. Вычисления в титриметрическом анализе

### 3.6.1. Способы выражения концентрации растворов

Наряду с общехимическими способами выражения концентрации (*массовая и объемная доли, молярность*) в аналитической химии, особенно в титриметрии, используются специфические способы, такие как *нормальность* и *титр*.

1. **Массовая доля** – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора. Чаще всего выражается в процентах.<sup>22</sup>

$$\omega(\text{в-ва}) = \frac{m(\text{в-ва})}{m(\text{р-ра})} \cdot 100\%.$$

2. **Объемная доля** – отношение объема растворенного вещества к объему раствора. Так же, как и массовая доля, обычно выражается в процентах.<sup>23</sup>

$$\varphi(\text{в-ва}) = \frac{V(\text{в-ва})}{V(\text{р-ра})} \cdot 100\%.$$

<sup>22</sup> Так называемые “весовые проценты”.

<sup>23</sup> Так называемые “объемные проценты”. Иногда массовую и объемную доли, выраженные в процентах, объединяют общим названием “процентная концентрация”.

3. **Молярная концентрация** (*молярность*) – количество растворенного вещества в единице объема раствора

$$c(\text{в-ва}) = \frac{V(\text{в-ва})}{V(\text{р-ра})} = \frac{m(\text{в-ва})}{M(\text{в-ва}) \cdot V(\text{р-ра})}, \text{ моль/л.}$$

4. **Молярная концентрация эквивалента** (“*эквивалентная концентрация*”, или *нормальность*) – количество эквивалентов вещества в единице объема раствора

$$c_{\text{н}}(\text{в-ва}) = \frac{V_{\text{э}}(\text{в-ва})}{V(\text{р-ра})} = \frac{m(\text{в-ва})}{M_{\text{э}}(\text{в-ва}) \cdot V(\text{р-ра})}, \text{ моль/л.} \quad (17)$$

Формально, понятия “молярная концентрация” и “молярная концентрация эквивалента” близки между собой. Однако следует знать, что *молярная концентрация эквивалента* не всегда является однозначной характеристикой раствора, так как фактор эквивалентности определяется в зависимости от конкретной реакции с участием данного вещества.

Между молярностью и нормальностью существует простая взаимосвязь:

$$c_{\text{н}}(\text{в-ва}) = \frac{c(\text{в-ва}) \cdot M(\text{в-ва})}{M_{\text{э}}(\text{в-ва})} = \frac{c(\text{в-ва})}{f},$$

$$c(\text{в-ва}) = \frac{c_{\text{н}}(\text{в-ва}) \cdot M_{\text{э}}(\text{в-ва})}{M(\text{в-ва})} = c_{\text{н}}(\text{в-ва}) \cdot f.$$

Существует опасность спутать эти два способа выражения концентрации из-за совпадения единиц измерения и сходных обозначений. Поэтому на практике для них используют различную форму записи. Вместо единицы измерения к величине концентрации добавляют “М” для молярности и “н.” для нормальности. Например:

1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – *одномолярный* раствор серной кислоты  
(молярная концентрация 1 моль/л);

0,1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – *децимолярный* раствор серной кислоты;

0,01 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – *сантимолярный* раствор серной кислоты;

0,001 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – *миллимолярный* раствор серной кислоты.

- 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – *однонормальный* раствор серной кислоты  
(молярная концентрация эквивалента 1 моль/л);  
0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – *децинормальный* раствор серной кислоты;  
0,01 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – *сантинормальный* раствор серной кислоты;  
0,001 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – *миллинормальный* раствор серной кислоты.

5. **Титр** – масса вещества в 1 мл раствора

$$T(\text{в-ва}) = \frac{m(\text{в-ва})}{V(\text{р-ра})}, \text{ г/мл.} \quad (18)$$

Титр и нормальность связаны между собой соотношениями:

$$T(\text{в-ва}) = \frac{c_{\text{н}}(\text{в-ва}) \cdot M_{\text{Э}}(\text{в-ва})}{1000}, \quad (19)$$

$$c_{\text{н}}(\text{в-ва}) = \frac{T(\text{в-ва}) \cdot 1000}{M_{\text{Э}}(\text{в-ва})}. \quad (20)$$

6. **Титр по определяемому веществу** – масса определяемого вещества, **соответствующая** одному миллилитру раствора титранта<sup>24</sup>

$$T(\text{в-ва1/в-ву2}) = T(\text{в-ва1}) \cdot \frac{M_{\text{Э}}(\text{в-ва2})}{M_{\text{Э}}(\text{в-ва1})}, \text{ г/мл.} \quad (21)$$

Титр по определяемому веществу используют при проведении большого числа однотипных определений (*массовых анализов*), что позволяет сократить число операций при расчете результатов анализа.

### 3.6.2. Расчет результатов анализа

**Главное соотношение**, используемое в титриметрическом анализе, следует из закона эквивалентов.

В *точке эквивалентности* количества вещества эквивалентов израсходованного титранта и аналита равны между собой,

<sup>24</sup> Другими словами, эта величина показывает, какая масса определяемого вещества *эквивалентна* массе реактива, содержащегося в 1 мл его стандартного раствора.

## ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

---

то есть  $v_{Э1} = v_{Э2}$ . Согласно (17),  $v_{Э}(\text{в-ва}) = c_{\text{н}}(\text{в-ва}) \cdot V(\text{р-ра})$ , поэтому

$$c_{\text{н1}} \cdot V_1 = c_{\text{н2}} \cdot V_2, \quad (22)$$

$$c_{\text{н2}} = \frac{c_{\text{н1}} \cdot V_1}{V_2}, \quad (23)$$

где индексы 1 и 2 соответствуют растворам титранта и аналита.

Чаще всего вычисляют массу определяемого вещества

$$m(\text{в-ва}) = \frac{c_{\text{н}}(\text{т-та}) \cdot V(\text{т-та})}{1000} \cdot M_{Э}(\text{в-ва}),$$

или, с использованием титра,

$$m(\text{в-ва}) = T(\text{т-та}) \cdot \frac{M_{Э}(\text{в-ва})}{M_{Э}(\text{т-та})} \cdot V(\text{т-та}) = T(\text{т-та}/\text{в-ву}) \cdot V(\text{т-та}).$$

**Погрешность титриметрического анализа** включает в себя:

- погрешность определения *концентрации стандартного раствора*;
- погрешность измерения *объема титранта* по бюретке;
- погрешность измерения *объема аликвоты определяемого раствора* мерной пипеткой.

Кроме того, величина погрешности может зависеть от используемых объемов и концентраций титранта и аналита.

Для повышения надежности результата выполняют несколько повторных определений, вычисляют *среднее арифметическое* из сходящихся данных и рассчитывают *вероятную погрешность среднего* с использованием *t*-критерия Стьюдента (см. п. п. 2.4.4).

**Типичная величина относительной погрешности результатов титрования составляет 0,1...0,3%.**

## Вопросы и задания для самоконтроля

1. В чем заключается сущность титриметрического анализа?
2. Что представляет собой процесс титрования?
3. На каком химическом законе основан титриметрический анализ?
4. Приведите определения следующих понятий: “химический эквивалент”, “молярная масса эквивалента”, “точка эквивалентности”, “конечная точка титрования”.
5. Какие способы фиксации КТТ вам известны, в чем они заключаются?
6. Какие требования предъявляются к аналитической реакции в титриметрии?
7. Что относят к достоинствам титриметрического анализа?
8. Приведите классификацию титриметрических методов в зависимости от типа используемых аналитических реакций.
9. Какие основные приемы титрования вам известны? Чем они различаются?
10. Что называют “кривой титрования”?
11. В каких координатах строят кривые титрования?
12. Что понимают под “скачком титрования”?
13. Что такое “величина скачка” и от чего она зависит?
14. Каково общее требование к реактивам и растворам, применяемым в химическом анализе?
15. Перечислите квалификации производимых в РФ реактивов. Как они связаны с чистотой реактива?
16. Какие лабораторные методы используются для дополнительной очистки реактивов?
17. Чем различаются типы стандартных растворов?
18. Что такое “фиксаналы”, для чего их используют?

## ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

---

19. Какое лабораторное оборудование и химическую посуду применяют в титриметрическом анализе?
20. Что такое бюретки, для чего их используют?
21. В чем заключается отличие пипеток Мора от градуированных пипеток?
22. Для чего предназначены мерные колбы? Чем они отличаются от обычных колб?
23. Почему для титрования удобно использовать конические плоскодонные колбы?
24. Приведите формулы для расчета: массовой доли растворенного вещества, объемной доли растворенного вещества, молярной концентрации, молярной концентрации эквивалента, титра растворенного вещества, титра по определяемому веществу.
25. Расшифруйте сокращенные маркировки растворов: “0,1 М HCl”, “0,05 н. KOH”, “0,2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>”, “2 н. CuSO<sub>4</sub>”.
26. Какой объем 40% раствора гидроксида натрия (плотностью 1,43 г/мл) необходимо взять для приготовления приблизительно 0,1 н. раствора объемом 1 л?
27. Вычислите молярную концентрацию раствора карбоната калия, приготовленного растворением навески массой 9,9107 г в мерной колбе вместимостью 500 мл.
28. Рассчитайте массу навески хлорида натрия, необходимой для приготовления 2 л раствора с титром 0,001 г /мл.
29. Вычислите молярность и нормальность раствора серной кислоты с массовой долей 4% (плотность 1,025 г/мл).
30. Какой объем воды необходимо добавить к 20 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты, чтобы получить 0,05 М раствор?
31. Что является главным расчетным соотношением в титриметрическом анализе?

32. Каковы основные составляющие общей погрешности титриметрического анализа? Какие действия можно предпринять для повышения надежности результата?
33. Какова типичная величина относительной погрешности результатов титрования?



# Глава 4. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

## 4.1. Общая характеристика метода

*Сущность метода* состоит в реакции передачи протона от титранта титруемому веществу или от титруемого вещества титранту.

В большинстве случаев основным продуктом реакции является вода, образующаяся по схемам

- $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  (нейтрализация сильных кислот и оснований),
- $\text{RH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{R}^- + \text{H}_2\text{O}$  (нейтрализация слабых кислот),
- $\text{ROH} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{R}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$  (нейтрализация слабых оснований),

поэтому другое название кислотно-основного титрования – *метод нейтрализации*.

Принято различать два варианта кислотно-основного титрования – *ацидиметрию* и *алкалиметрию*.

*Ацидиметрия* – определение содержания аналита путем титрования раствором кислоты (*порядок титрования*: “от щелочи к кислоте”).

*Алкалиметрия* – определение содержания аналита путем титрования раствором щелочи (*порядок титрования*: “от кислоты к щелочи”).

Реакции нейтрализации характеризуются высокой скоростью, строгой стехиометричностью, что делает кислотно-основное титрование одним из самых точных и удобных титриметрических методов.

*Объектами определения* служат не только кислоты и основания, но и соли с выраженной способностью к гидролизу ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и др.).

**Рабочими растворами** являются растворы сильных кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> и др.) и сильных оснований (NaOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub> и др.) с концентрацией от 0,05 до 1,0 н.

Растворы кислот устойчивы и могут храниться без изменения концентрации сколь угодно долго. Растворы щелочей тоже устойчивы, однако способны поглощать углекислый газ из воздуха, а при длительном хранении взаимодействуют со стеклом. Поэтому рекомендуется хранить растворы щелочей в парафинированной или пластиковой посуде без доступа воздуха.

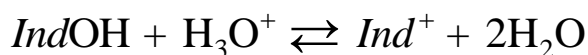
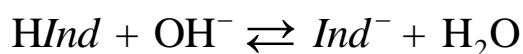
**Стандартизацию** растворов кислот проводят по стандартным растворам карбоната натрия или тетрабората натрия (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O).

Титр растворов щелочей устанавливают по стандартным растворам щавелевой (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) и бензойной (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH) кислот, а также гидрофталата калия (HOOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOK).

## 4.2. Фиксация конечной точки титрования

**Фиксация КТТ** в методе нейтрализации обычно производится *индикаторным* способом.

Для этого используют так называемые **кислотно-основные индикаторы**, окраска которых зависит от *pH* раствора. Эти вещества представляют собой слабые органические кислоты или основания, у которых молекулярная и диссоциированная (*ионизированная*) формы имеют различную окраску:



Различают **одноцветные** и **двухцветные** кислотно-основные индикаторы. У двухцветных обе формы окрашены, а у одноцветных – только одна.

Согласно **хромофорной теории** молекулы кислотно-основных индикаторов содержат **хромофоры** – особые группы атомов с сопряженными двойными связями и неподеленными электронными парами, способными обратимо изменять свою структуру при изменении *pH* среды.

## КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

---

Окраска может также определяться наличием других группировок – *ауксохромов*, которые сами по себе не сообщают какую-либо окраску индикатору, но способны усиливать действие хромофоров, повышая интенсивность окраски. Ауксохромами являются группы  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  и др.

Каждый индикатор изменяет свою окраску только в определенном интервале значений  $pH$ , который зависит от константы диссоциации (то есть константы *кислотности* или *основности*) данного индикатора.

**Интервал (область) перехода индикатора** – это диапазон значений  $pH$ , в пределах которого изменяется окраска индикатора.<sup>25</sup>

При использовании одноцветных индикаторов наблюдается лишь изменение интенсивности окраски, а цветовой оттенок остается неизменным. Типичными одноцветными индикаторами являются *фенолфталеин* и *тимолфталеин*.

В случае двухцветных индикаторов окраска при низких и высоких значениях  $pH$  резко различается, а в пределах области перехода происходит плавное изменение цвета через промежуточные оттенки. Большинство применяемых на практике кислотно-основных индикаторов являются двухцветными, в том числе *метиловый красный*, *метиловый оранжевый*, *бромтимоловый синий* и др.

Титрант в процессе титрования добавляют до отчетливого изменения окраски индикатора. Этому моменту соответствует определенное значение  $pH$ , лежащее внутри области перехода индикатора.

**Показатель титрования индикатора ( $pT$ )** – это значение  $pH$ , при котором наблюдается наиболее заметное изменение окраски данного индикатора.

Приблизительную оценку интервала перехода и показателя титрования индикатора дают соотношения:

$$pH_{\text{пер}} \approx [pK_{\text{инд}} - 1, pK_{\text{инд}} + 1], \quad (24)$$

---

<sup>25</sup> Некоторые индикаторы имеют два или даже три интервала перехода.

$$pT \approx \frac{1}{2}(pH_{\text{пер, min}} + pH_{\text{пер, max}}), \quad (25)$$

где  $pK_{\text{инд}} = -\lg K_{\text{инд}}$  – показатель константы диссоциации индикатора,  $pH_{\text{пер, min}}$  и  $pH_{\text{пер, max}}$  – границы интервала перехода.

Согласно формуле (24), ширина интервала перехода любого индикатора составляет две единицы  $pH$ . В действительности эта величина может отличаться как в бóльшую, так и в меньшую сторону.<sup>26</sup>

**Чем меньше интервал перехода, тем точнее титрование с данным индикатором.**

Значения показателя титрования и интервала перехода нужны для правильного выбора индикатора. Обычно индикаторы изменяют окраску не строго в ТЭ, а с некоторым отклонением от неё. Поэтому КТТ лишь приближенно соответствует ТЭ, с погрешностью, которая называется *индикаторной ошибкой титрования*.

Неправильный выбор индикатора может значительно исказить результаты анализа.

**Индикатор пригоден для данного титрования, если его показатель титрования лежит в пределах скачка титрования.**

В широком смысле пригодными считают индикаторы, *интервал перехода которых полностью или частично находится в области скачка титрования*. При этом  $pT$  может немного выходить за пределы скачка.

В настоящее время известно большое число кислотно-основных индикаторов, интервалы перехода которых заполняют весь диапазон  $pH$  от 0 до 14. В табл. 4 приведены характеристики лишь некоторых из них. К наиболее часто используемым

<sup>26</sup> Интервал перехода и показатель титрования индикатора – субъективные характеристики, которые могут быть установлены лишь эмпирическим путем. В основном это обусловлено неодинаковой чувствительностью человеческого зрения к различным оттенкам цвета и цветовым переходам. Кроме того, интенсивность окраски разных форм индикатора неодинакова и зависит от условий титрования.

## КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

индикаторам относятся *метиловый оранжевый* (метилоранж), *метиловый красный* (метилрот) и *фенолфталеин*.

Таблица 4. Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Интервал перехода	$pT$	Изменение окраски при возрастании $pH$
Тимоловый синий	(I) 1,2...2,8	2,0	красная–оранжевая <sup>27</sup> –желтая
	(II) 8,0...9,6	8,5	желтая–зеленая–синяя
Метиловый желтый	2,9...4,0	3,5	красная–оранжевая–желтая
Метиловый оранжевый	3,1...4,4	4,0	красная–оранжевая–желтая
Бромкрезоловый зеленый	3,8...5,4	4,5	желтая–зеленая–синяя
Метиловый красный	4,4...6,2	5,5	розово-красная–оранжевая–желтая
Бромтимоловый синий	6,0...7,6	7,0	желтая–зеленая–синяя
Феноловый красный	6,8...8,4	7,5	желтая–оранжевая–пурпурно-красная
Фенолфталеин	8,0...10,0	9,0	бесцветная–розовая–пурпурная (малиновая)
Тимолфталеин	9,4...10,6	10,0	бесцветная–голубая–синяя
Ализариновый желтый РС	10,1...12,0	11,0	светло-желтая–грязно-желтая–коричневая
Индигокармин	10,6...14,0	12,5	синяя–зеленая–желтая

<sup>27</sup> Курсивом указана промежуточная окраска в точке  $pT$ .

Иногда использование индикаторов невозможно или нежелательно (сильноокрашенные или мутные растворы, побочные реакции с участием индикаторов, слабовыраженный скачок титрования). В таких случаях применяют инструментальные методы, чаще всего потенциометрический – с использованием индикаторных электродов, селективных к содержанию катионов водорода в растворе.

### 4.3. Кривые кислотно-основного титрования

**Кривые титрования** в методе нейтрализации – это зависимости  $pH$  титруемого раствора от объема добавленного титранта  $V(t-та)$  или *степени оттитрованности*  $f = V(t-та) / V_{Э}$ .

Главное достоинство графиков кривых титрования – *наглядность* представления процесса титрования и его ключевых моментов. Характер кривых определяется природой титранта и определяемого вещества, а также их концентрацией в исходных растворах. Практическое значение имеет лишь титрование сильными кислотами и основаниями, а слабые электролиты в качестве титрантов не используются.

Кривые титрования могут быть рассчитаны на основе известных теоретических соотношений. Такие *теоретические* (или *расчетные*) *кривые* позволяют прогнозировать ход титрования и возможную погрешность определения, а также осуществлять правильный выбор индикаторов.

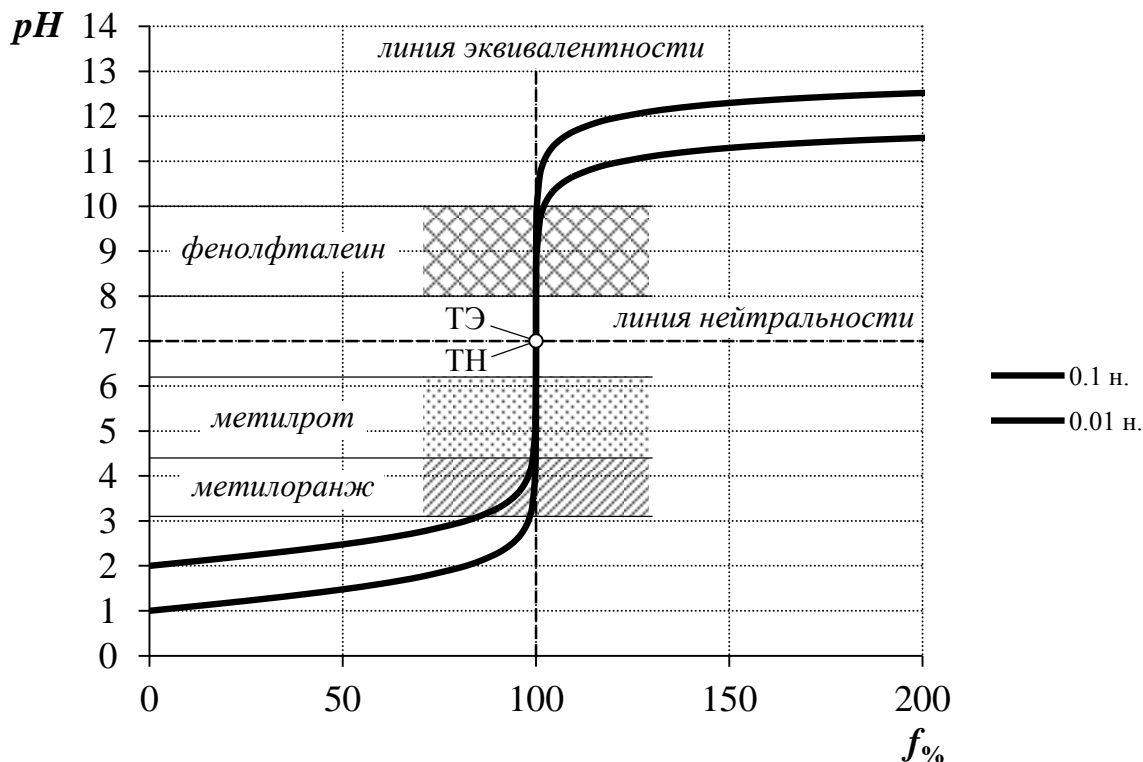
Путем прямых измерений можно получить *экспериментальные кривые* титрования, которые дают ценную дополнительную информацию об особенностях анализируемого объекта, а также позволяют значительно точнее определить КТТ.

#### 4.3.1. Титрование *сильной кислоты* **сильным основанием**

Упрощенный расчет теоретической кривой титрования *сильной кислоты сильным основанием* рассмотрен в Приложении А.

## КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

В данном случае кривая титрования имеет два пологих участка медленного изменения  $pH$  и резко выраженный скачок между ними (рис. 17).



**Рис. 17.** Расчетные<sup>28</sup> кривые титрования соляной кислоты раствором гидроксида натрия (сплошная линия для 0,1 н. растворов HCl и NaOH, пунктирная – для 0,01 н. HCl и NaOH)

Характерные элементы графика кривой титрования:

1. **Линия нейтральности** – прямая, параллельная оси абсцисс и пересекающая ось ординат при  $pH = 7$ .
2. **Линия эквивалентности** – прямая, параллельная оси ординат и пересекающая ось абсцисс в точке, соответствующей полной нейтрализации титруемого вещества.

Левее линии эквивалентности титруемый раствор содержит избыток кислоты, правее – избыток щелочи.

3. **Точка эквивалентности** – является точкой пересечения кривой титрования с линией эквивалентности.

<sup>28</sup> Здесь и далее – с учетом изменения объема титруемого раствора.

4. **Точка нейтральности (ТН)** – точка пересечения кривой титрования с линией нейтральности.

В данном случае точка эквивалентности и точка нейтральности практически совпадают.

**Величина скачка титрования** соответствует изменению  $pH$  от момента, когда определяемый раствор *недотитрован* на величину  $\delta_{\text{Э},\%}$  (т. е.  $f_{\%} = 100 - \delta_{\text{Э},\%}$ ), до момента, когда раствор *перетитрован* на  $\delta_{\text{Э},\%}$  ( $f_{\%} = 100 + \delta_{\text{Э},\%}$ ):

$$\Delta pH = \left| pH(100 - \delta_{\text{Э},\%}) - pH(100 + \delta_{\text{Э},\%}) \right|, \quad (26)$$

где  $\delta_{\text{Э},\%}$  – допустимая относительная погрешность нахождения ТЭ (как уже отмечалось выше, обычно принимают  $\delta_{\text{Э},\%} = 0,1\%$ ).

#### **Факторы, влияющие на величину скачка титрования:**

- **Концентрация** титруемого раствора и титранта.

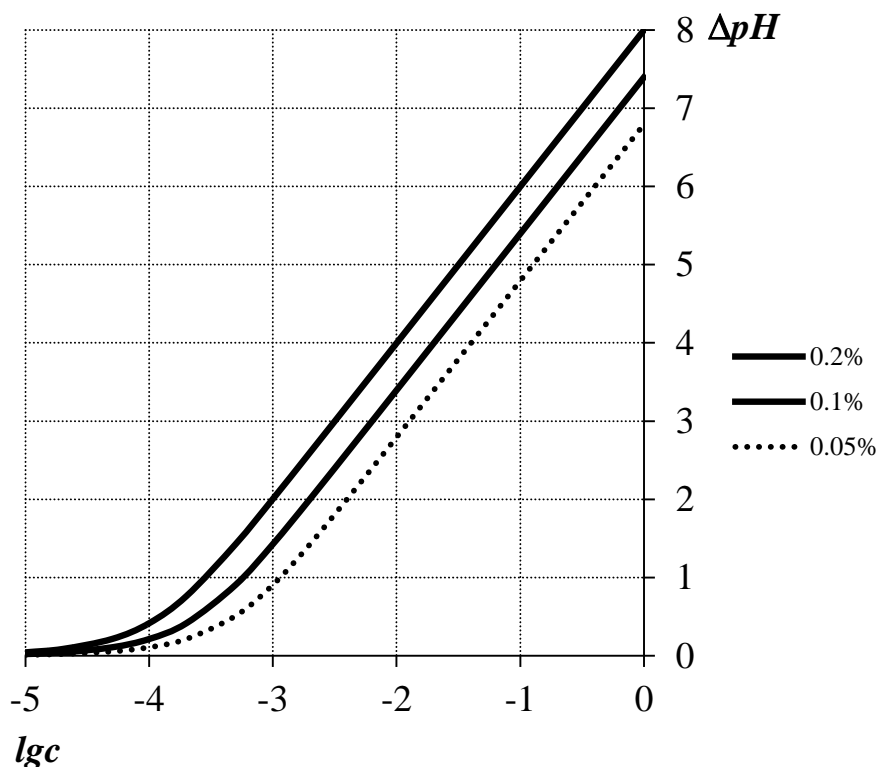
*Чем выше концентрация аналита и титранта в исходных растворах, тем больше скачок титрования.*

Это видно на рис. 17, где представлены кривые для концентраций 0,1 и 0,01 н.<sup>29</sup> Более наглядно данную зависимость иллюстрирует рис. 18. Из последнего следует, что величина скачка линейно зависит от логарифма концентрации, начиная с  $\lg c \approx -3$  ( $c \approx 10^{-3}$  моль/л). На данном участке графика *снижение концентрации на порядок уменьшает скачок титрования на 2,0 единицы pH*.

Слишком разбавленные растворы дают плохо выраженный скачок. Для уверенного титрования сильных кислот и оснований их концентрация должна быть не менее 0,001 н. Оптимальной концентрацией принято считать 0,1 н., поскольку в этом случае скачок титрования хорошо выражен, а дальнейшее повышение концентрации может увеличить погрешность титрования.

<sup>29</sup> При неодинаковых исходных концентрациях реагирующих растворов следует учитывать, что положение по вертикали левой ветви кривой титрования определяется концентрацией титруемого вещества, а правой – концентрацией титранта.





**Рис. 18.** Зависимость величины скачка титрования сильной кислоты сильным основанием от логарифма концентрации растворов аналита и титранта (для различных значений  $\delta_{Э,\%}$ )

- **Температура**, которая оказывает влияние на величину ионного произведения воды  $K_w$ .

*При повышении температуры увеличивается ионное произведение воды, в результате чего скачок титрования уменьшается.*

В частности, при изменении температуры от 25 до 65°C величина скачка титрования 0,1 н. раствора HCl уменьшается приблизительно на 1 единицу  $pH$ .

Согласно теоретической кривой титрования для 0,1 н. растворов сильной кислоты и сильного основания (сплошная линия на рис. 17), величина скачка составляет 5,40 единицы  $pH$  (от 4,30 до 9,70). В области скачка находятся значения  $pT$  фенолфталеина и метилового красного. Более того, интервалы перехода этих индикаторов полностью перекрываются скачком титрования.

Для метилового оранжевого совпадение интервала перехода окраски и скачка титрования лишь частичное,  $pT$  лежит вне скачка, соответствуя степени оттитрованности 99,8%. Это означает, что анализируемый раствор будет *недотитрован* в среднем на 0,2%. Такая точность нахождения ТЭ во многих случаях является достаточной.

Следовательно, для титрования сильной кислоты сильным основанием с исходными концентрациями 0,1 н. пригодны два из трех важнейших кислотно-основных индикаторов – *метиловый красный* и *фенолфталеин*. Условно пригодным является *метиловый оранжевый*.

Для 0,01 н. растворов сильной кислоты и сильного основания (пунктирная кривая на рис. 17), величина скачка титрования составляет 3,42 единицы  $pH$  (от 5,29 до 8,71). Эту область частично перекрывают интервалы перехода метилового красного и фенолфталеина, причем только  $pT$  метилового красного находится в пределах скачка. Значение  $pT$  фенолфталеина соответствует степени оттитрованности 100,2%, следовательно, с фенолфталеином раствор будет перетитрован на 0,2%.

Интервал перехода метилового оранжевого полностью лежит вне скачка титрования – то есть для данного случая этот индикатор непригоден.

Таким образом, для титрования сильной кислоты сильным основанием с исходными концентрациями 0,01 н. пригоден лишь один из трех важнейших кислотно-основных индикаторов – *метиловый красный*. Условно пригодным является *фенолфталеин*.

### 4.3.2. Титрование сильного основания сильной кислотой

Расчетные кривые титрования *сильного основания сильной кислотой* показаны на рис. 19.

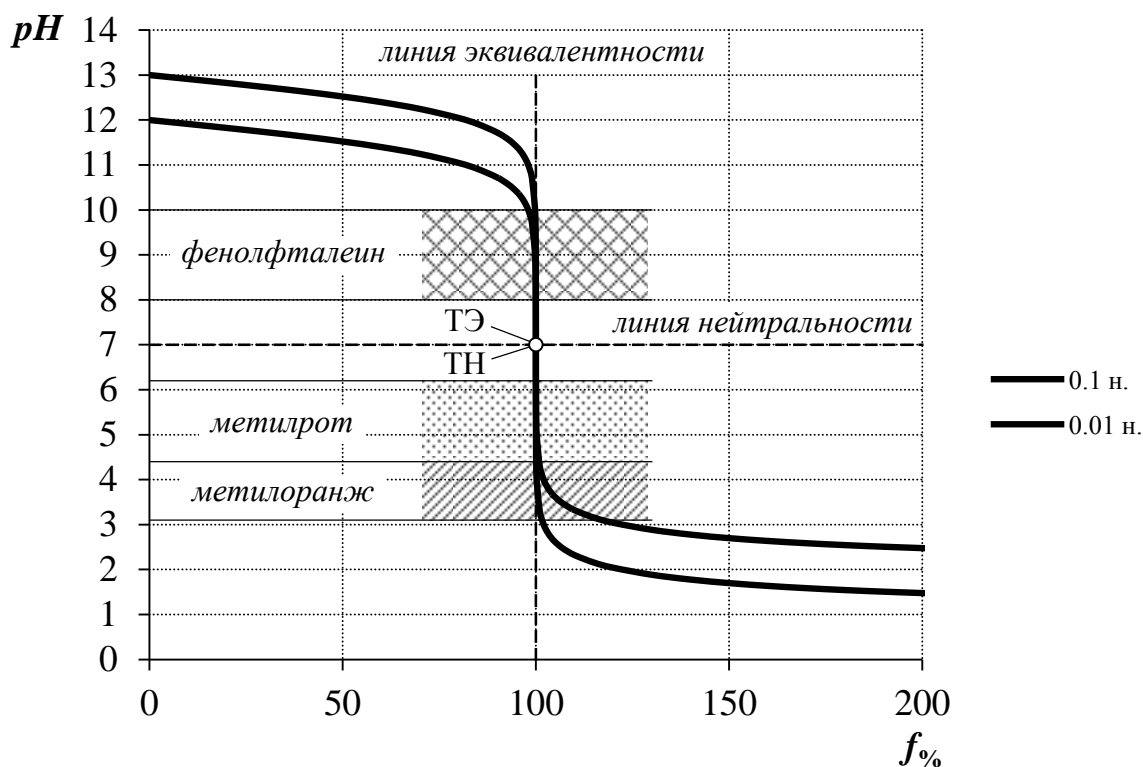
Они представляют собой зеркальные отображения описанных выше кривых титрования *сильной кислоты сильным осно-*

## КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

ванием (см. рис. 17) относительно линии нейтральности. В этом смысле оба случая аналогичны.

Рекомендации по выбору индикаторов также совпадают (см. п. п. 4.3.1).

Различие лишь в том, что 0,1 н. раствор щелочи с метилоранжем будет перетитрован на 0,2%, а 0,01 н. раствор щелочи с фенолфталеином – недотитрован на 0,2%.



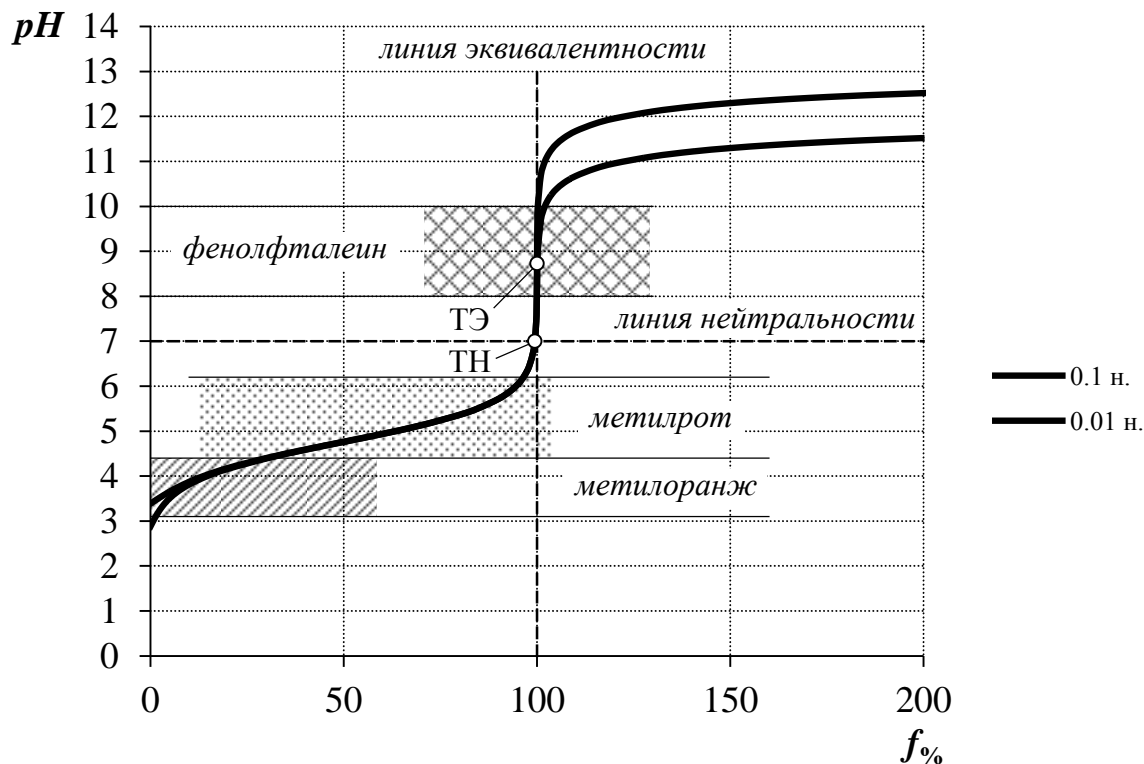
**Рис. 19.** Расчетные кривые титрования раствора гидроксида натрия соляной кислотой

### 4.3.3. Титрование *слабой кислоты* **сильным основанием**

Рассматриваемый случай наиболее часто соответствует анализу реальных сельскохозяйственных объектов, так как вытяжки из почв, растительных и животных материалов содержат именно слабые органические кислоты.

Левая ветвь кривой титрования (рис. 20) имеет бóльшую крутизну и начинается при более высоких значениях  $pH$ , чем для сильной кислоты той же концентрации. Правая ветвь, соот-

ветствующая накоплению щелочи в оттитрованном растворе, практически совпадает с кривой титрования сильной кислоты сильным основанием (см. рис. 17).



**Рис. 20.** Расчетные кривые титрования уксусной кислоты раствором гидроксида натрия

В результате величина скачка значительно меньше – для 0,1 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  она составляет 1,95 единицы  $pH$  вместо 5,40 для 0,1 н.  $\text{HCl}$ , а для 0,01 н. растворов  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{HCl}$  соответственно 1,02 вместо 3,42.

Кроме того, *точка нейтральности и точка эквивалентности не совпадают* – ТЭ ( $pH_Э = 8,73$ ) расположена **выше** линии нейтральности.

В диапазоне степени оттитрованности  $f_{\%} \approx 10 \dots 90\%$  находится область буферного действия, где значение  $pH$  титруемого раствора определяется отношением равновесных концентраций ионизированной и молекулярной форм кислоты. Согласно уравнению Гендерсона–Хассельбаха, для буферной системы, состоящей из слабой одноосновной кислоты  $\text{HA}$  и ее соли

$$pH = pK_a + \lg \frac{[A^-]}{[HA]} \approx pK_a + \lg \frac{c_T V_T}{c_a V_a - c_T V_T}, \quad (27)$$

где  $pK_a = -\lg K_a$  – показатель константы диссоциации кислоты,  $c_a$ ,  $c_T$  – исходные молярные концентрации аналита и титранта,  $V_a$ ,  $V_T$  – исходный объем анализируемого раствора и объем добавленного титранта.

Разделив числитель и знаменатель дроби на  $c_T V_T$  и учитывая, что в данном случае  $c_a V_a = c_T V_T$ , получим

$$pH \approx pK_a + \lg \frac{f}{1-f}. \quad (27a)$$

Соотношение (27a) означает, что в пределах области буферного действия величина  $pH$  титруемого раствора определяется степенью оттитрованности и не зависит от исходных концентраций аналита и титранта. Поэтому на рис. 20 левые ветви кривых для исходных концентраций 0,1 и 0,01 н. практически совпадают.

### **Факторы, влияющие на величину скачка титрования:**

- **Концентрация** титруемого раствора и титранта.

Эта зависимость аналогична рассмотренной выше для случая титрования сильной кислоты (п. п. 4.3.1).

*Чем выше концентрация аналита и титранта в исходных растворах, тем больше скачок титрования.*

- **Константа диссоциации** титруемой кислоты.

Чем слабее титруемая кислота, тем сильнее смещена вверх левая ветвь кривой титрования. Соответственно уменьшается величина скачка (рис. 21 и 22).

*Чем меньше константа диссоциации кислоты, тем меньше величина скачка титрования.*

При  $K_a < 10^{-6}$  ( $pK_a > 6$ ) титрование с индикаторами недостаточно надежно, так как величина скачка значительно меньше ширины интервала перехода индикатора.

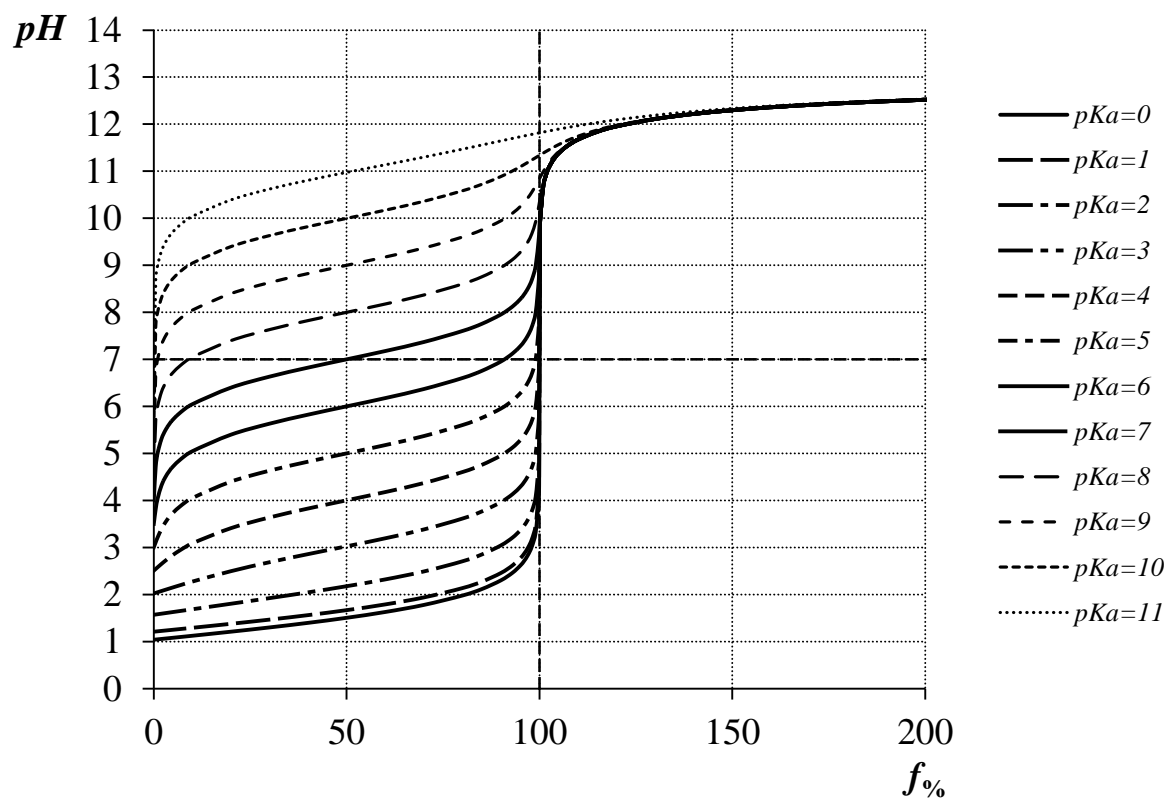


Рис. 21. Расчетные кривые титрования кислот различной силы

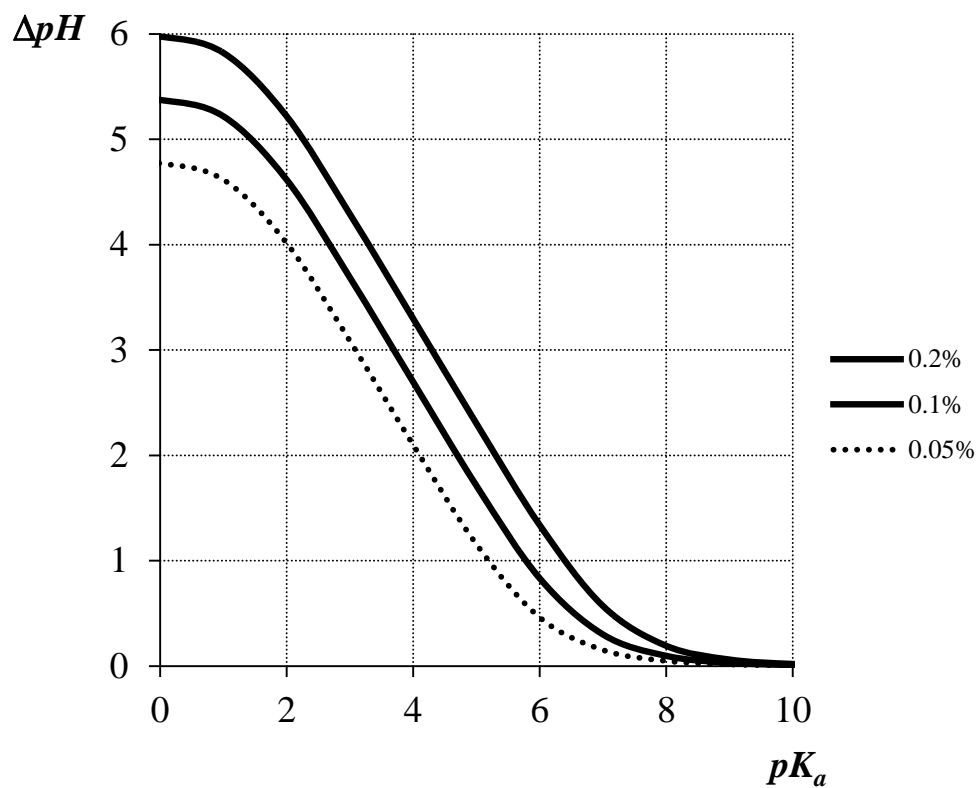


Рис. 22. Зависимость величины скачка титрования от  $pK_a$  титруемой кислоты (для различных значений  $\delta_{\Sigma, \%}$ )

- **Температура.**

Как и в случае титрования сильной кислоты, изменение величины скачка в основном обусловлено температурной зависимостью  $K_w$ . Константы диссоциации слабых кислот  $K_a$  тоже изменяются при повышении температуры, но значительно меньше, чем  $K_w$ .

*При повышении температуры скачок титрования уменьшается.*

На рис. 20 хорошо видно, что интервалы перехода метилоранжа и метилового красного совершенно не перекрываются скачком титрования, в то время как интервал перехода фенолфталеина включает область скачка и ТЭ. Для 0,1 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $pT$  фенолфталеина находится в области скачка.

Таким образом, для титрования 0,1 н. уксусной кислоты (и других слабых кислот с  $pK_a \leq 6$ ) из трех важнейших кислотно-основных индикаторов пригоден лишь **фенолфталеин**, а метилоранж или метилрот использовать нельзя.

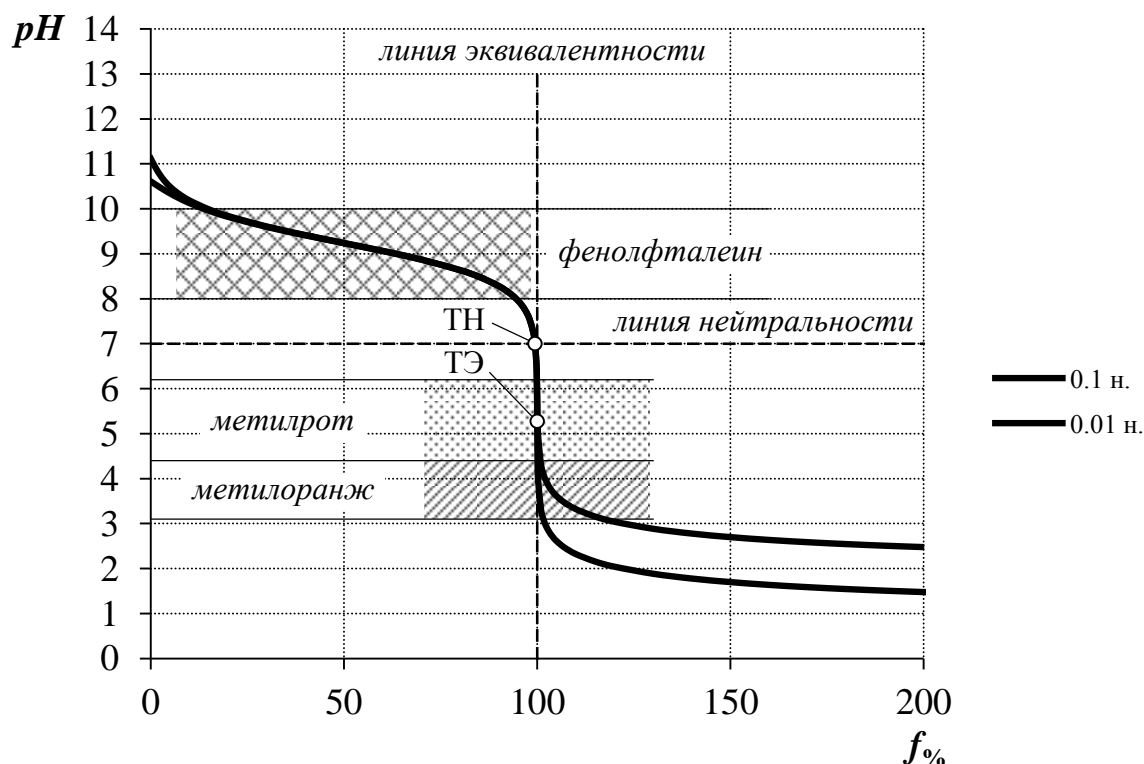
Для 0,01 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $pT$  фенолфталеина соответствует степени оттитрованности 100,2%, то есть величина индикаторной ошибки составит не менее 0,2%.

**Следует избегать титрования растворов слабых кислот с низкой концентрацией**, так при этом интервал перехода индикатора значительно шире области скачка. В этом случае визуальная фиксация КТТ становится затруднительной и возрастает вероятность субъективной ошибки.

### 4.3.4. Титрование слабого основания сильной кислотой

Эту кривую титрования (рис. 23) легко представить, если зеркально отразить кривую титрования *слабой кислоты* (см. рис. 20) относительно линии нейтральности.

*Точка нейтральности и точка эквивалентности не совпадают* – ТЭ ( $pH_э = 5,27$ ) лежит **ниже** линии нейтральности.



**Рис. 23.** Расчетные кривые титрования раствора аммиака (гидроксида аммония) соляной кислотой

Величина скачка (для 0,1 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$  она составляет 1,95, а для 0,01 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 1,03 единицы  $pH$ ) меньше, чем при титровании сильного основания сильной кислотой (5,40 и 3,42 единицы  $pH$  для 0,1 и 0,01 н. растворов соответственно).

Влияние концентрации, константы диссоциации аналита и температуры на величину скачка титрования аналогично рассмотренному выше случаю для слабой кислоты. В диапазоне  $f\% \approx 10 \dots 90\%$  имеется область буферного действия, где значение  $pH$  титруемого раствора определяется отношением концентраций ионизированной и молекулярной форм слабого основания  $\text{CatOH}$

$$pH = 14 - pK_b - \lg \frac{[\text{Cat}^+]}{[\text{CatOH}]} \approx 14 - pK_b - \lg \frac{c_T V_T}{c_a V_a - c_T V_T}, \quad (28)$$

или

$$pH \approx 14 - pK_b - \lg \frac{f}{1-f}, \quad (28a)$$



где  $pK_b = -\lg K_b$  – показатель константы диссоциации  $\text{CatOH}$ .

Поэтому на рис. 23 левые ветви кривых для исходных концентраций 0,1 и 0,01 н. практически совпадают.

Для 0,1 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$  интервал перехода метилового красного лежит полностью в области скачка, а для метилоранжа – частично. Точка  $pT$  метилоранжа соответствует  $f_{\%} = 100,2\%$ , то есть индикаторная ошибка составляет  $+0,2\%$ . Интервал перехода фенолфталеина расположен вне области скачка.

Таким образом, для титрования 0,1 н. раствора аммиака (а также других слабых оснований с  $pK_b \leq 5,5$ ) из **трех важнейших кислотно-основных индикаторов пригоден метиловый красный, а фенолфталеин использовать нельзя. Метилоранж является условно пригодным.**

Для титрования 0,01 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$  также пригоден метиловый красный, поскольку его  $pT$  лежит в области скачка титрования. Однако из-за малой величины скачка переход окраски индикатора становится нечетким (размытым), что затрудняет фиксацию КТТ.

### 4.3.5. Титрование *многоосновной кислоты* сильным основанием

Для многоосновных кислот характерно явление ступенчатой диссоциации, и, как следствие, существование *двух и более скачков титрования*.

Число скачков не обязательно соответствует числу ступеней диссоциации. Для того чтобы на кривой титрования наблюдались отдельные скачки, величины констант диссоциации по соответствующим ступеням должны быть не слишком малы и отличаться друг от друга не менее, чем на 4 порядка.<sup>30</sup>

Например, трехосновная ортофосфорная кислота диссоциирует в три ступени:

---

<sup>30</sup> Это правило действительно также в случае титрования смеси нескольких слабых кислот.

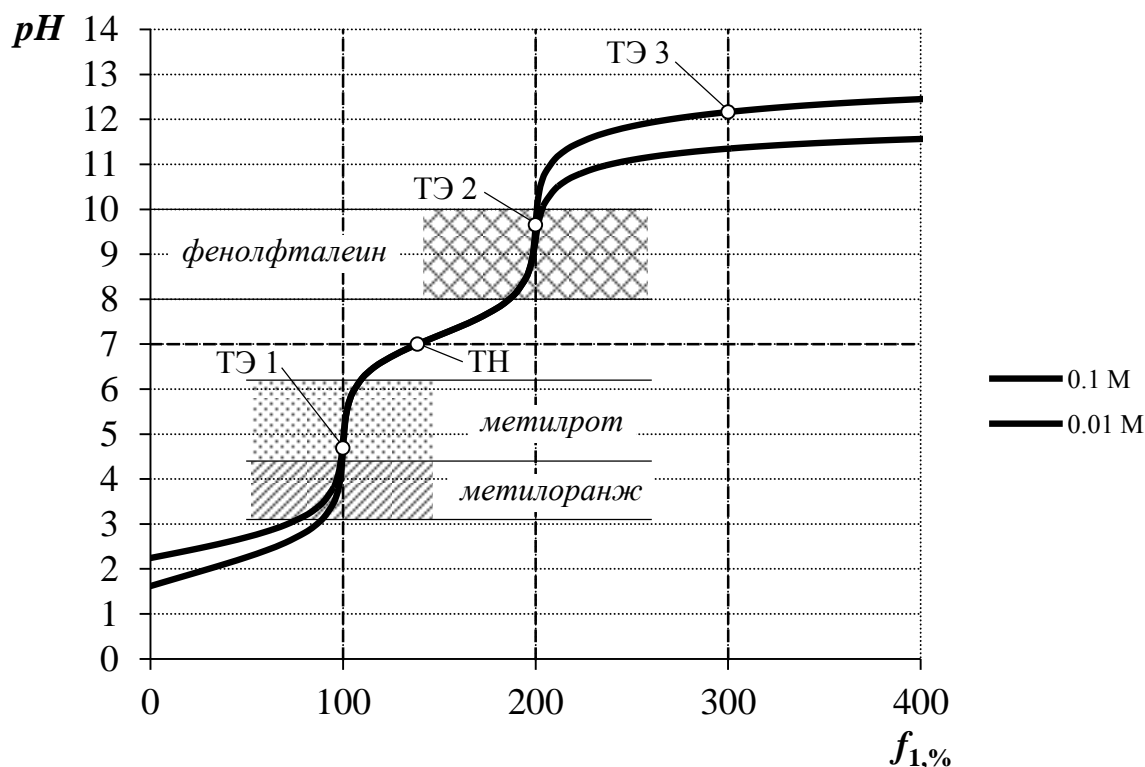
I ступень:  $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $pK_{a1} = 2,15$ ;

II ступень:  $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ ,  $pK_{a2} = 7,21$ ;

III ступень:  $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ ,  $pK_{a3} = 12,3$ .

Поэтому на кривой титрования  $\text{H}_3\text{PO}_4$  можно ожидать наличия трех скачков титрования, соответствующих каждой ступени диссоциации. На самом деле наблюдаются только два четко выраженных скачка (рис. 24). Третий скачок практически незаметен, так как константа диссоциации фосфорной кислоты по третьей ступени очень мала ( $K_{a3} = 5,0 \cdot 10^{-13}$ ).

Наличие двух скачков титрования позволяет титровать ортофосфорную кислоту либо *как одноосновную*, либо *как двухосновную*. В первом случае степень оттитрованности следует считать  $f_1 = V_T / V_{Э1}$ , а во втором –  $f_2 = V_T / V_{Э2}$ , где  $V_{Э1}$  и  $V_{Э2}$  – объемы титранта в первой и второй ТЭ соответственно.



**Рис. 24.** Расчетные кривые титрования ортофосфорной кислоты раствором гидроксида натрия

## КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Кривые титрования растворов  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с молярной концентрацией 0,1 и 0,01 моль/л совпадают в области выраженного буферного действия ( $f_{1,\%} \approx 101...199\%$ ). Величина  $pH$  здесь регулируется отношением молярных концентраций гидрофосфат- и дигидрофосфат-ионов

$$pH = pK_{a2} + \lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \approx pK_{a2} + \lg \frac{c_T V_T - c_a V_a}{2c_a V_a - c_T V_T}. \quad (29)$$

С учетом равенства  $c_a V_a = c_T V_{Э1}$  получим

$$pH \approx pK_{a2} + \lg \frac{f_1 - 1}{2 - f_1}. \quad (29a)$$

Для 0,1 М раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  первый скачок находится в области  $pH = 4,62...4,76$ , то есть полностью перекрывается интервалом перехода *метилового красного*. Точка  $pT$  метилрога соответствует  $f_{1,\%} = 101,9\%$ , следовательно, с данным индикатором раствор будет перетитрован на 1,9%. Интервал перехода метилоранжа расположен вне области скачка, но в точке  $pT$  раствор будет недотитрован на 1,4%. В обоих случаях ошибка титрования слишком велика. Поэтому для получения более надежных результатов необходимо выбрать другой индикатор. В частности, более подходящим индикатором является бромкрезоловый зеленый ( $pT = 4,5$ , см. табл. 4), при использовании которого погрешность *недотитровывания* составит 0,3%.

Область второго скачка ( $pH = 9,53...9,78$ ) находится внутри интервала перехода *фенолфталеина*, но в точке  $pT = 9,0$  раствор будет недотитрован на 0,7% ( $f_{2,\%} = 99,3\%$ ). С тимолфталеином ( $pT = 10,0$ , см. табл. 4) результаты титрования могут оказаться более точными – погрешность *перетитровывания* составит 0,3%.

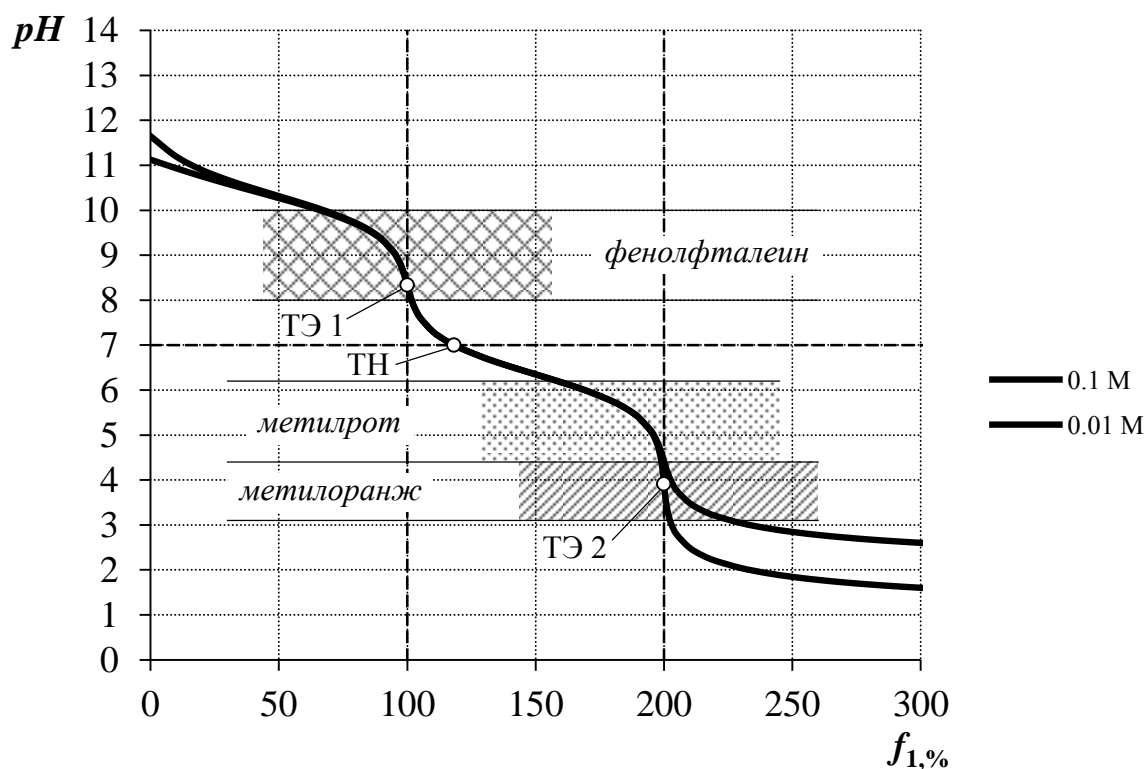
Титрование 0,01 М раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с индикаторами нецелесообразно из-за малой величины скачков титрования (0,10 и 0,12 единиц  $pH$  для 1-го и 2-го скачка соответственно).

### 4.3.5. Титрование соли многоосновной кислоты сильной кислотой

Соли слабых многоосновных кислот и щелочных металлов подобны *слабым многокислотным основаниям*, так как в результате обратимого гидролиза в растворах этих солей устанавливается щелочная среда.

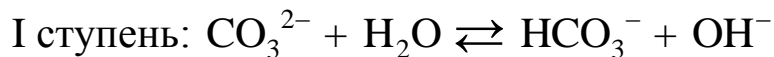
На кривых титрования в этом случае присутствуют несколько скачков, соответствующих различным ступеням диссоциации кислоты.

Например, для *карбоната натрия* наблюдается два скачка (рис. 25).



**Рис. 25.** Расчетные кривые титрования раствора карбоната натрия соляной кислотой

Эти скачки титрования соответствуют двум ступеням гидролиза соли по карбонат-аниону:



## КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Накопление гидроксид-ионов в результате гидролиза обуславливает щелочную среду раствора.

Угольная кислота диссоциирует в две ступени:



Из сравнения величин  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  следует, что щелочная реакция среды раствора карбоната натрия обусловлена преимущественно *первой ступенью гидролиза*, которой соответствует *последняя ступень диссоциации* угольной кислоты.

На кривой титрования имеются две зоны буферного действия. В первой ( $f_{1,\%} \approx 20 \dots 98\%$ ) значение  $pH$  определяется отношением молярных концентраций карбонат- и гидрокарбонат-ионов

$$pH = pK_{a2} + \lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \approx pK_{a2} + \lg \frac{c_a V_a - c_T V_T}{c_T V_T}, \quad (30)$$

$$pH \approx pK_{a2} + \lg \frac{1 - f_1}{f_1}. \quad (30a)$$

Во второй ( $f_{1,\%} \approx 102 \dots 198\%$ )  $pH$  контролируется отношением концентраций гидрокарбонат-ионов и недиссоциированной угольной кислоты<sup>31</sup>

$$pH = pK_{a1} + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \approx pK_{a1} + \lg \frac{2c_a V_a - c_T V_T}{c_T V_T - c_a V_a}, \quad (31)$$

$$pH \approx pK_{a1} + \lg \frac{2 - f_1}{f_1 - 1}. \quad (31a)$$

В результате кривые титрования для молярных концентраций  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1 и 0,01 моль/л практически совпадают в области  $f_{1,\%} \approx 30 \dots 198\%$ .

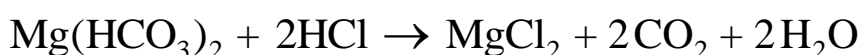
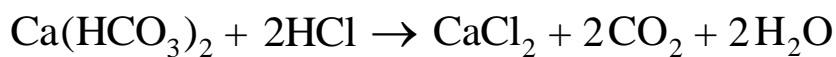
Величина первого скачка титрования ( $pH = 8,31 \dots 8,36$ ) очень мала и слабо зависит от концентраций титранта и анали-

<sup>31</sup> То есть совокупности молекулярной  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и гидратов  $\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

зируемого раствора ( $\Delta pH_{0,1\%} = 0,042 \dots 0,043$ ). При использовании фенолфталеина раствор будет недотитрован на 4,4%, так как  $pT$  данного индикатора значительно отличается от  $pH$  в точке эквивалентности ( $pH_{\text{Э1}} = 8,33$ ).

Второй скачок титрования ( $pH = 3,80 \dots 4,03$ ,  $pH_{\text{Э2}} = 3,91$ ) выражен лучше – его величина ( $\Delta pH_{0,1\%} = 0,24$  для 0,1 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) более чем в 5 раз превышает величину первого скачка. Это облегчает подбор индикатора и обеспечивает более уверенную фиксацию КТТ. Для 0,1 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 0,1 М  $\text{HCl}$  погрешность определения ТЭ с метилоранжем составит  $-0,07\%$ . При меньших концентрациях точность снижается из-за уменьшения величины скачка и смещения ТЭ. В случае титрования 0,01 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,01 М раствором  $\text{HCl}$  с метилоранжем анализируемый раствор будет перетитрован на 1,3%.

С титрованием карбонатов, в частности, приходится сталкиваться при определении *карбонатной* (или *устраняемой*) жесткости водопроводной или природной воды. Данный тип жесткости в основном обусловлен присутствием гидрокарбонатов кальция и магния. Поэтому определение проводят путем титрования воды соляной кислотой в присутствии метилоранжа:



#### 4.4. Погрешности кислотно-основного титрования

Как уже говорилось ранее (п. п. 2.4.3.), результаты любого измерения всегда отличаются от истинного значения измеряемой величины. Такие отличия (погрешности измерения) обусловлены совокупностью факторов, некоторые из которых можно оценить или даже исключить. В первую очередь это относится к различным *систематическим погрешностям*.

Суммарная величина погрешности кислотно-основного титрования зависит от используемой мерной посуды, концентрации титранта и определяемого вещества, выбранного инди-

катора и порядка титрования. Основной вклад вносят *погрешности измерения объема растворов и индикаторные ошибки*.

При правильном выборе индикатора, условий и *порядка титрования погрешность кислотно-основного титрования составляет 0,1...0,2%*.

### 4.4.1. Погрешности измерения объема растворов

#### 1. Погрешность измерения объема анализируемого раствора.

Аликвотная часть анализируемого раствора отбирается с помощью мерной пипетки или бюретки. При этом относительная погрешность измерения объема аликвоты  $V_{ал}$  равна

$$\delta_{ал, \%} = \pm \frac{\Delta V}{V_{ал}} \cdot 100\%, \quad (32)$$

где  $\Delta V$  – абсолютная погрешность измерения объема раствора с помощью пипетки или бюретки.

Для **пипеток на фиксированный объем** 10, 10,77 и 25 мл 1-го класса точности  $\Delta V$  составляет 0,02, 0,02 и 0,03 мл соответственно.

Для **градуированных пипеток** 1-го класса точности, вместимостью 10 и 25 мл и с ценой деления 0,1 мл,  $\Delta V$  равна 0,1 и 0,2 мл соответственно.

Для **бюреток** 1-го класса точности, вместимостью 25 мл и с ценой деления 0,1 мл,  $\Delta V$  составляет 0,05 мл<sup>32</sup>.

#### 2. Погрешность измерения объема титранта.

Относительная погрешность измерения объема титранта  $V_T$  зависит от класса точности бюретки и равна

$$\delta_{T, \%} = \pm \frac{\Delta V}{V_T} \cdot 100\%. \quad (33)$$

---

<sup>32</sup> Максимально допускаемая погрешность *разности* между двумя любыми точками измерительной шкалы бюретки.

Согласно (33), чем меньше измеренный объем титранта, тем больше величина  $\delta_{т1}$ . Поэтому при проведении титрования рекомендуется брать такие аликвоты анализируемого раствора, чтобы объем титранта в КТТ приближался к вместимости бюретки.

### 3. Погрешность перетитрования в КТТ.

Обычно по достижении КТТ раствор слегка перетитровывают, прибавляя одну избыточную каплю титранта для более уверенной фиксации перехода окраски.

Относительная погрешность, связанная с добавлением лишней капли титранта, равна

$$\delta_{т2, \%} = + \frac{V_{к}}{V_{т}} \cdot 100\% , \quad (34)$$

где  $V_{к}$  – средний объем одной капли раствора, добавляемого из бюретки (составляет примерно 0,05 мл<sup>33</sup>).

Таким образом, общая (суммарная) относительная погрешность титрования, обусловленная неточностью измерения объема растворов, составляет

$$\delta = \delta_{ал} + \delta_{т1} + \delta_{т2} . \quad (35)$$

Погрешности измерения объема растворов присущи всем методам титриметрического анализа.

## 4.4.2. Индикаторные ошибки

*Индикаторными ошибками* называют составляющие общей погрешности титрования, обусловленные использованием индикаторов для определения КТТ.

Как правило, в кислотно-основном титровании эти погрешности вызваны различием  $pT$  индикатора и  $pH$  титруемого раствора в ТЭ. Традиционно выделяют следующие типы индикаторных ошибок:

<sup>33</sup> При желании данную величину нетрудно уточнить – отсчитать определенное количество капель из бюретки, затем измеренный по бюретке объем вылитого титранта разделить на число капель.



### 1. Водородная ошибка.

Обусловлена избытком *сильной кислоты* в титруемом растворе в КТТ.

С учетом полной диссоциации сильной кислоты этот избыток равнозначен избыточному количеству катионов водорода, с чем и связано данное название.

Возникает при *недотитровании* раствора сильной кислоты сильным основанием (*отрицательная ошибка*) или *перетитровании* раствора сильного основания раствором сильной кислоты (*положительная ошибка*). Определяется выражением

$$\delta_{\text{H}^+, \%} = \pm \frac{v_3(\text{изб})}{v_3(\text{к-ты})} \cdot 100\% , \quad (36)$$

где  $v_3(\text{изб})$  – количество эквивалентов избытка сильной кислоты в КТТ;  $v_3(\text{к-ты})$  – общее количество эквивалентов сильной кислоты, введенной в раствор.

### 2. Гидроксидная ошибка.

Обусловлена избытком *сильного основания* в титруемом растворе в КТТ.

Возникает в результате *недотитрования* раствора сильного основания сильной кислотой (*отрицательная ошибка*) или *перетитрования* раствора сильной кислоты раствором сильного основания (*положительная ошибка*).

Определяется выражением

$$\delta_{\text{OH}^-, \%} = \pm \frac{v_3(\text{изб})}{v_3(\text{осн})} \cdot 100\% , \quad (37)$$

где  $v_3(\text{изб})$  – количество эквивалентов избытка сильного основания в КТТ;  $v_3(\text{осн})$  – общее количество эквивалентов сильного основания, введенного в раствор.

И  $\delta_{\text{H}^+}$ , и  $\delta_{\text{OH}^-}$  могут быть рассчитаны по единым формулам – различаются лишь знаки величины, зависящие от порядка

титрования. Поэтому вернее говорить не о водородной и гидроксидной ошибках, а об *ошибках титрования сильной кислоты*  $\delta_{sa}$  и *сильного основания*  $\delta_{sb}$ .

**Ошибка титрования сильной кислоты** (как отрицательная, так и положительная) вычисляется по соотношению

$$\delta_{sa,\%} = (10^{pT-pK_w} - 10^{-pT}) \cdot \frac{V_a + V'_T}{c_{\text{на}} V_a} \cdot 100\%, \quad (38)$$

где  $V'_T$  – объем добавленного титранта в КТТ,  $c_{\text{на}}$  – исходная нормальность аналита.

Учитывая, что в КТТ  $f = c_{\text{нт}} V'_T / c_{\text{на}} V_a = 1 + \delta_{sa}$ , можно получить формулу, не содержащую объемов титранта и анализируемого раствора:

$$\delta_{sa,\%} = \frac{10^{pT-pK_w} - 10^{-pT}}{c_{\text{нт}} - (10^{pT-pK_w} - 10^{-pT})} \left( 1 + \frac{c_{\text{нт}}}{c_{\text{на}}} \right) \cdot 100\%, \quad (39)$$

где  $c_{\text{нт}}$  – исходная нормальность титранта.

**Ошибка титрования сильного основания** находится по соотношениям:

$$\delta_{sb,\%} = -\delta_{sa,\%} = (10^{-pT} - 10^{pT-pK_w}) \cdot \frac{V_a + V'_T}{c_{\text{на}} V_a} \cdot 100\% \quad (40)$$

или

$$\delta_{sb,\%} = \frac{10^{-pT} - 10^{pT-pK_w}}{c_{\text{нт}} - (10^{-pT} - 10^{pT-pK_w})} \left( 1 + \frac{c_{\text{нт}}}{c_{\text{на}}} \right) \cdot 100\%. \quad (41)$$

### 3. Кислотная ошибка.

**Обусловлена избытком слабой кислоты в титруемом растворе в КТТ.**

Возникает вследствие *недотитровывания* раствора слабой кислоты. Ввиду неполной диссоциации слабой кислоты, избыток катионов водорода в КТТ не соответствует

избытку кислоты. Поэтому термин “водородная ошибка” в данном случае не является корректным.

Определяется выражением, аналогичным (36):

$$\delta_{a,\%} = \frac{V_3(\text{изб})}{V_3(\text{К-ТЫ})} \cdot 100\% . \quad (42)$$

Так же, как в случае с водородной и гидроксидной ошибками, более правильно рассматривать общую **ошибку титрования слабой кислоты**  $\delta_{wa}$  (отрицательную и положительную<sup>34</sup>), которую можно рассчитать по приближенному соотношению<sup>35</sup>

$$\delta_{wa,\%} \approx \left( \frac{c_{\text{HT}}}{c_{\text{на}}} \cdot \frac{c_{\text{на}} + 10^{pT-pK_w}}{(1 + 10^{pK_a-pT})c_{\text{HT}} - 10^{pT-pK_w}} - 1 \right) \cdot 100\% . \quad (43)$$

#### 4. **Основная ошибка.**

**Обусловлена избытком слабого основания в титруемом растворе в КТТ.**

Является результатом *недотитровывания* раствора слабого основания. Так как слабое основание диссоциировано не полностью, термин “гидроксидная ошибка” в данном случае неприменим.

Определяется выражением, аналогичным (39):

$$\delta_{b,\%} = \frac{V_3(\text{изб})}{V_3(\text{ОСН})} \cdot 100\% . \quad (44)$$

Как и в предыдущем случае, целесообразно рассматривать общую **ошибку титрования слабого основания**  $\delta_{wb}$ , для которой справедливо приближенное соотношение

---

<sup>34</sup> Положительная ошибка титрования слабой кислоты вызвана избытком сильного основания в КТТ – т. е. фактически это гидроксидная ошибка. Однако соответствующие, на первый взгляд, формулы (38)–(39) в данном случае неприменимы из-за несовпадения ТЭ с ТН.

<sup>35</sup> Традиционно кислотную и основную ошибки рассчитывают по более простым выражениям, но они неточны в области ТЭ и не позволяют оценить ошибку перетитровывания.

$$\delta_{wb, \%} \approx \left( \frac{c_{\text{HT}}}{c_{\text{на}}} \cdot \frac{c_{\text{на}} + 10^{-pT}}{(1 + 10^{pK_a + pT - pK_w})c_{\text{HT}} - 10^{-pT}} - 1 \right) \cdot 100\%. \quad (45)$$

На практике ошибка недотитровывания может оказаться меньше, а ошибка перетитровывания – существенно больше теоретической величины. Это обусловлено субъективным стремлением оператора добиться более явного перехода окраски, в связи с чем добавляется избыточное количество титранта.

Поэтому *следует отдавать предпочтение тем индикаторам, для которых точка pT расположена в области недотитровывания анализируемого раствора ( $V_{pT} < V_{\text{Э}}$ )*.

Еще одной причиной перетитровывания раствора может оказаться чрезмерный избыток индикатора. Так как кислотно-основные индикаторы сами по себе являются слабыми кислотами или основаниями, то для изменения их окраски требуется соответствующий избыток титранта. Эту погрешность титрования называют **концентрационной индикаторной ошибкой**. Для того чтобы свести её к минимуму, **рекомендуется добавлять к титруемому раствору минимальное количество индикатора, необходимое для надежной фиксации КТТ**.

Опытным путем установлено, что на 10–15 мл титруемого раствора достаточно брать одну каплю раствора индикатора, а на 20–25 мл – не более двух капель.

### 4.4.3. Влияние порядка титрования

**Порядком титрования** называют последовательность смешивания анализируемого раствора и раствора реагента.

В кислотно-основном титровании порядок титрования фактически определяет, в каком направлении осуществляется нейтрализация: “от щелочи к кислоте” (ацидиметрия) или “от кислоты к щелочи” (алкалиметрия).

Если судить только по теоретическим кривым титрования, порядок титрования не должен влиять на результат. Однако на практике, когда используется фиксация КТТ индикаторным способом, такая зависимость существует. Причиной являются

## КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

---

особенности восприятия цветовых переходов и оттенков человеческим глазом. В частности, изменение окраски индикатора от более яркой к менее яркой визуально фиксируется хуже, чем обратное изменение.

Например, для *ацидиметрического* определения сильного основания теоретически пригодны в качестве индикатора и фенолфталеин, и метиловый красный. Однако на практике фенолфталеин в данном случае использовать неудобно, так как в щелочной среде он имеет яркую малиново-красную окраску, а при достижении КТТ обесцвечивается. Такой переход – от интенсивно окрашенного раствора к бесцветному труднее фиксировать, чем обратный переход от бесцветного раствора к окрашенному. При том же порядке титрования окраска метилроta в КТТ переходит из желтой в более насыщенную оранжевую, что визуально воспринимается более отчетливо.

С другой стороны, при *алкалиметрическом* определении сильной кислоты удобнее титровать с фенолфталеином, так как в КТТ первоначально бесцветный раствор приобретает хорошо различимую розовую окраску, и такое изменение визуально определяется точнее, чем переход от красной окраски к оранжевой при использовании метилроta.

Повысить надежность фиксации КТТ позволяют цветовые эталоны (в том числе эталонные шкалы), с которыми сравнивают окраску индикатора в титруемом растворе. Одним из вариантов такого способа является *титрование со “свидетелем”*. “Свидетелем” называют раствор, который содержит индикатор в том же количестве, что и определяемый раствор, но не содержит титруемого вещества.

Для приготовления “свидетеля” используют дополнительную титровальную колбу, в которую наливают дистиллированную воду или раствор NaCl (в количестве, соответствующем объему определяемого раствора в конце титрования). Добавляют столько же капель индикатора, что и к определяемому раствору, и приливают 1–2 капли титранта из бюретки. Затем титруют, добиваясь, чтобы окраска “свидетеля” и анализируемого раствора стала одинаковой. Из конечного объема титранта вы-

читают объем 1–2 капель титранта, затраченного на изменение окраски индикатора в “свидетеле”.

## Вопросы и задания для самоконтроля

1. В чем состоит сущность метода нейтрализации?
2. Какие варианты кислотно-основного титрования вам известны, и в чем они заключаются?
3. Представители каких классов и типов веществ являются объектами определения в методе нейтрализации?
4. Приведите примеры веществ, растворы которых могут быть использованы в качестве рабочих растворов для кислотно-основного титрования. Какова обычная концентрация таких растворов?
5. Какие первичные стандарты применяют для стандартизации рабочих растворов кислот и оснований?
6. Что представляют собой кислотно-основные индикаторы?
7. Чем отличаются одноцветные индикаторы от двухцветных? Приведите примеры индикаторов обоих типов.
8. Что называют “областью перехода индикатора”, “хромофорами”, “ауксохромами”, “показателем титрования индикатора”?
9. Сформулируйте критерии выбора индикатора для кислотно-основного титрования.
10. Охарактеризуйте индикаторы метилоранж и фенолфталеин. Оцените интервалы перехода окраски обоих индикаторов, используя приближенные значения их констант диссоциации:  $K_d(\text{м.о.}) \approx 2,0 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_d(\text{ф.ф.}) \approx 6,3 \cdot 10^{-10}$ . Укажите основные случаи применения данных индикаторов в кислотно-основном титровании.
11. Что такое кривые кислотно-основного титрования? Опишите типичный вид такой кривой.

## КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

---

12. Приведите определения следующих характерных элементов графика кривой титрования: линии нейтральности, линии эквивалентности, точки эквивалентности, точки нейтральности.
13. Перечислите факторы, влияющие на величину скачка титрования.
14. Каким образом повлияет на величину скачка титрования слабого основания:
  - а) увеличение температуры;
  - б) уменьшение концентрации исходных растворов аналита и титранта;
  - в) увеличение константы диссоциации аналита.
15. Используя табл. 4, укажите, какие индикаторы пригодны:
  - а) для титрования сильного одноосновного основания сильной одноосновной кислотой с исходными концентрациями 0,1 н.;
  - б) сильной одноосновной кислоты сильным одноосновным основанием с исходными концентрациями 0,01 н.
16. Определите молярность, нормальность и титр раствора серной кислоты, если на титрование 10,00 мл данного раствора израсходовано 9,57 мл стандартизованного раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,09923 М. Рассчитайте титр раствора NaOH по  $H_2SO_4$ .
17. Объясните, почему нельзя использовать индикаторы метиловый оранжевый и метиловый красный при титровании 0,1 н. раствора уксусной кислоты 0,1 н. раствором гидроксида натрия?
18. Обоснуйте выбор индикатора для титрования 0,1 н. раствора гидроксида аммония 0,1 н. раствором соляной кислоты.
19. \* Используя схему расчета, данную в Приложении А, рассчитайте и постройте кривую титрования 0,05 н. раствора  $HNO_3$  0,05 н. раствором KOH (без учета изменения объ-

- ема титруемого раствора). Определите границы скачка титрования и обоснуйте выбор индикатора.
20. \* По аналогии со схемой расчета в Приложении А, рассчитайте и постройте кривую титрования 0,02 н. раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  0,02 н. раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (с учетом изменения объема титруемого раствора). Определите границы скачка титрования и обоснуйте выбор индикатора.
  21. Объясните, почему на кривой титрования раствора трехосновной ортофосфорной кислоты раствором гидроксида натрия наблюдается лишь два скачка.
  22. Обоснуйте выбор индикаторов для титрования 0,1 М раствором  $\text{NaOH}$  0,1 М раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :
    - а) как одноосновной кислоты (по первому скачку);
    - б) как двухосновной кислоты (по второму скачку).
  23. Объясните, почему нецелесообразно титровать очень разбавленные (с концентрацией 0,01 М и ниже) растворы ортофосфорной кислоты.
  24. Чем обусловлена карбонатная жесткость воды? Напишите уравнения реакций, протекающих при титровании природной питьевой воды раствором соляной кислоты. Обоснуйте выбор индикатора.
  25. Рассчитайте карбонатную жесткость (в ммоль/л), если на титрование 200 мл воды с индикатором метилоранжем израсходовано 1,93 мл 0,1 н. раствора  $\text{HCl}$ .
  26. На титрование раствора, содержащего 0,1148 г карбоната натрия, израсходовано 25,18 мл раствора соляной кислоты. Рассчитайте молярность и титр раствора  $\text{HCl}$ , а также его титр по  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
  27. \* К 20,00 мл раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  добавили избыток щелочи и прокипятили. Выделившийся газ поглотили пропусканьем через 500 мл раствора  $\text{HCl}$  с титром 0,004751 г/мл. Остаток  $\text{HCl}$  оттитровали раствором гидроксида натрия ( $V_T = 24,39$  мл,  $c_T = 0,09983$  М). Рассчитайте массу хлорида аммония в исходном растворе.



## КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

---

28. От каких факторов зависит суммарная величина погрешности кислотно-основного титрования?
29. Как правильно выбрать объем аликвоты анализируемого раствора, чтобы минимизировать погрешность измерения?
30. Что понимают под индикаторными ошибками? Какие типы индикаторных ошибок вам известны?
31. Чем обусловлены следующие ошибки титрования и каким образом можно их уменьшить:
  - а) водородная;
  - б) гидроксидная;
  - в) кислотная;
  - г) основная?
32. Что подразумевают под концентрационной индикаторной ошибкой, и как ее можно минимизировать?
33. Что такое порядок титрования? Объясните, за счет чего порядок титрования может повлиять на результат анализа.
34. Какой из двух кислотно-основных индикаторов – фенолфталеин или метилрот предпочтительнее использовать для ацидиметрического определения сильного основания? Обоснуйте свой ответ.
35. Укажите, какие индикаторы из табл. 4 предпочтительны для алкалометрического определения сильной кислоты.
36. Какие приемы позволяют повысить надежность фиксации конечной точки титрования в методе нейтрализации?

# Глава 5. КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

## 5.1. Общая характеристика метода

*Сущность метода* заключается в реакции образования прочного комплекса между реагентом и определяемым компонентом.

*Объектами определения* служат катионы металлов или анионы, способные к комплексообразованию с металлами.

*Комплексами* (или координационными соединениями) называют сложные вещества, содержащие связи, образованные по донорно-акцепторному механизму.

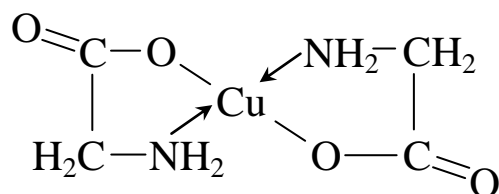
В аналитической химии это понятие трактуется более широко – комплексами называют *нейтральные или заряженные частицы, образованные из катиона металла и одного или нескольких анионов, если в растворе они находятся преимущественно в недиссоциированной форме.*

В частности, данному определению соответствуют некоторые соли тяжелых металлов с анионами  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$  и др. Один из вариантов комплексометрии – *меркуриметрия* – основан на образовании малодиссоциированных солей ртути (II).

Наиболее часто в комплексометрии используется образование так называемых *хелатных комплексов*, обладающих высокой устойчивостью.

*Хелатными комплексами* (или *хелатами*)<sup>36</sup> называют циклические внутрикомплексные соли металлов с органическими полифункциональными соединениями.

Пример – комплекс катиона меди (II) с аминокислотой глицином



<sup>36</sup> От лат. *chelate* – клешня.

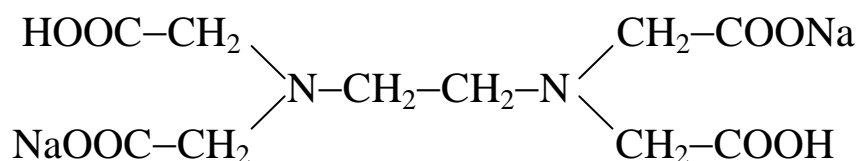
## КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Образование подобных комплексов очень характерно для *полиаминополикарбоновых кислот*, которые называют *комплексонами*. Соответственно, их комплексы с катионами металлов называются *комплексонатами*.

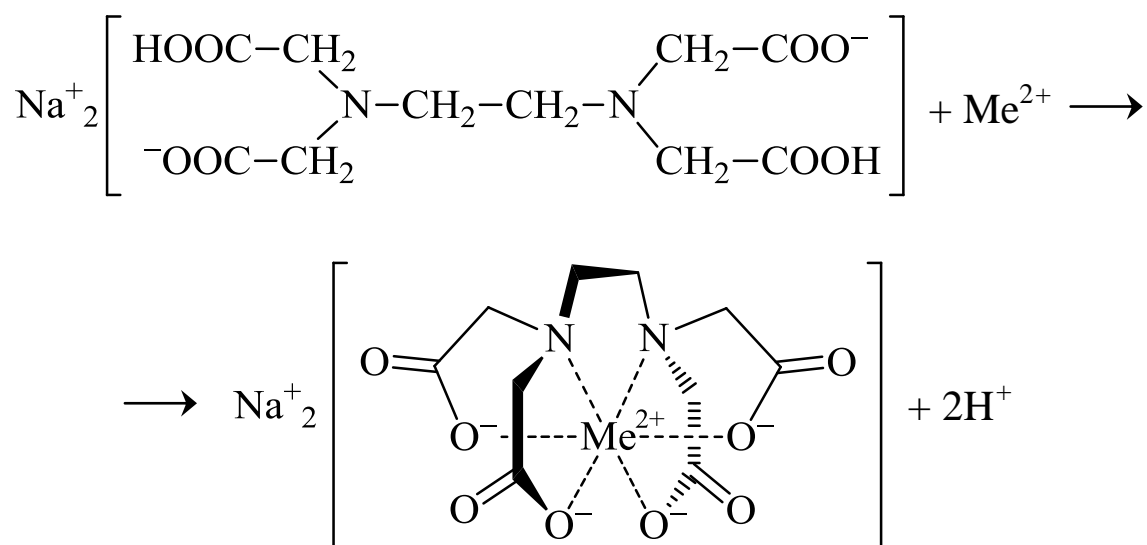
**Комплексометрическое титрование с использованием комплексонатов называется комплексонометрией (или хелатометрией).**

Главное достоинство *комплексонометрии* – возможность определения катионов большинства металлов (более 60 различных катионов), часто при совместном присутствии без предварительного разделения.

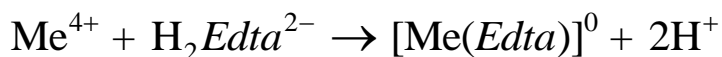
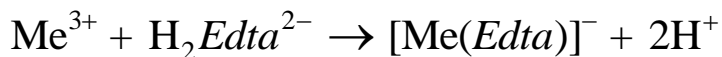
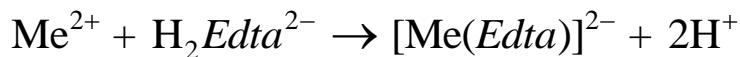
В аналитической практике обычно применяют так называемый *трилон Б* (*комплексон III*), который представляет собой динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (сокращенное обозначение **Na-ЭДТА**, **Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Edta**, или **Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y**):



Образование комплекса катиона металла с трилоном Б происходит за счет образования координационных связей с атомами азота третичных аминогрупп и атомами кислорода карбоксильных групп. При этом высвобождаются два катиона водорода:



Продуктами реакции трилона Б с двух-, трех- и четырехзарядными катионами металлов, как правило, являются комплексы с эквимолярным (1:1) отношением комплексообразователя и лиганда:



Основными *рабочими растворами* в комплексонометрии являются растворы трилона Б с концентрацией 0,01...0,1 М, которые готовят из кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Эта соль легко подвергается очистке, хорошо растворима в воде, устойчива при хранении в сухом состоянии и в растворах. Препарат не гигроскопичен (содержание поглощенной влаги около 0,3%) и поэтому пригоден для приготовления *первичных стандартов*.

При необходимости проводят *стандартизацию* по раствору  $\text{ZnCl}_2$ , полученному растворением точной навески металлического цинка в соляной кислоте.

## 5.2. Фиксация конечной точки титрования

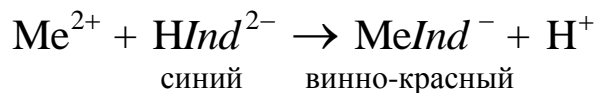
Для *фиксации КТТ* в комплексонометрии используют несколько способов:

1. *Алкалиметрический* – титрование щелочью катионов водорода, выделяющихся при образовании комплекса.
2. *Физико-химические* – например, потенциометрический, кондуктометрический, фотометрический и т. д.
3. *Индикаторный* – основан на использовании индикаторов, образующих окрашенные комплексы с определяемыми катионами (так называемых *металлоиндикаторов*).

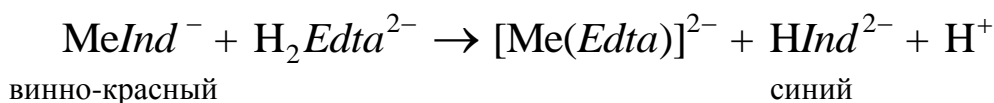
Наиболее удобен индикаторный способ, но не для всех определяемых катионов существуют подходящие металлоиндикаторы. Чаще всего используют индикаторы *хромоген черный* и *мурексид*.

## КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

**Хромоген черный специальный ET-00** (или **эриохром черный T**). Анионная форма этого вещества имеет в щелочной среде синюю окраску. С катионами двухвалентных металлов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и др.) образует комплексы винно-красного цвета:



При титровании трилоном Б эти комплексы разрушаются за счет связывания катионов металла в более прочные ЭДТА-комплексы, а освободившиеся ионы индикатора сообщают раствору синий цвет:

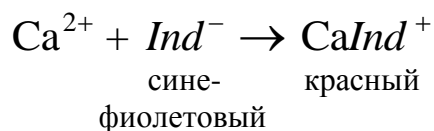


Наиболее четко переход окраски индикатора в точке эквивалентности наблюдается при  $pH=8..10$ , поэтому к титруемому раствору добавляют аммонийную буферную смесь, которая поддерживает необходимое значение  $pH$ .

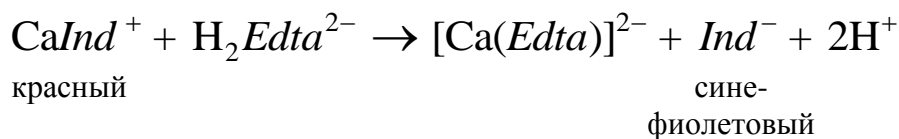
Хотя с хромогеном черным окрашенные соединения образуют свыше 20 катионов, он пригоден для титрования лишь некоторых из них. Многие катионы (например,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) образуют с ним слишком прочный комплекс – разрушение этого комплекса под действием трилона Б протекает медленно или практически не происходит.

Раствор хромогена черного нестойк, поэтому обычно пользуются растертой в ступке сухой смесью индикатора с солью-наполнителем ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) в соотношении 1:100, которую добавляют на кончике шпателя в титруемый раствор.

**Мурексид**. Анион этого индикатора также взаимодействует с двухзарядными катионами в щелочной среде. С катионом  $\text{Ca}^{2+}$  мурексид образует комплекс красного цвета, с ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  – желтого. Комплексы с катионами бария и магния очень нестойки.



При титровании трилоном Б анионы индикатора высвобождаются и раствор приобретает сине-фиолетовую окраску:



При определении кальция с мурексидом титруемый раствор сильно подщелачивают гидроксидом натрия (до  $pH$  не менее 12). Титрование никеля, кобальта или меди проводят в присутствии аммонийной буферной смеси.

В растворе мурексид недостаточно устойчив, поэтому его, как и хромоген черный, используют в виде сухой смеси с солью-наполнителем, которую добавляют в титруемый раствор на кончике шпателя.

### 5.3. Способы комплексонометрического титрования

#### 1. Прямое титрование

Анализируемый раствор подщелачивают и титруют стандартным раствором комплексона в присутствии металлоиндикатора, определяя момент резкого изменения окраски.

Так проводят определение катионов  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и некоторых других.

#### 2. Обратное титрование

К анализируемому раствору добавляют определенный объем стандартного раствора комплексона, нагревают смесь для завершения реакции, охлаждают и оттитровывают избыток комплексона стандартным раствором соли магния или цинка в присутствии индикатора, реагирующего на катионы титранта.

Этот прием используют, когда прямое титрование определяемого иона невозможно по тем или иным причинам. Например, если нет подходящего металлоиндикатора.

### 3. Титрование заместителя

К анализируемому раствору добавляют некоторое (заведомо достаточное) количество раствора комплексоната магния. Определяемые ионы вытесняют магний из комплекса, и освобожденные катионы магния оттитровывают комплексом в присутствии соответствующего индикатора.

Такой способ пригоден для определения всех катионов, образующих более устойчивые комплексы с трилоном Б, чем ионы магния. Используется для катионов, блокирующих обычные металлоиндикаторы (например,  $\text{Hg}^{2+}$ ).

## 5.4. Кривые комплексонометрического титрования

Кривые титрования катионов металла комплексонами, в частности трилоном Б (рис. 26), подобны кривым титрования сильной кислоты сильным основанием.

Они имеют хорошо выраженный скачок, величина которого зависит от констант устойчивости ( $K_s$ ) образующихся комплексов и концентрации реагентов. При снижении исходной концентрации аналита и титранта происходит вертикальное смещение левой ветви кривой титрования. Правая ветвь остается неизменной, так как на этом участке величина концентрации катионов металла определяется лишь отношением молярных концентраций свободной и связанной форм лиганда:

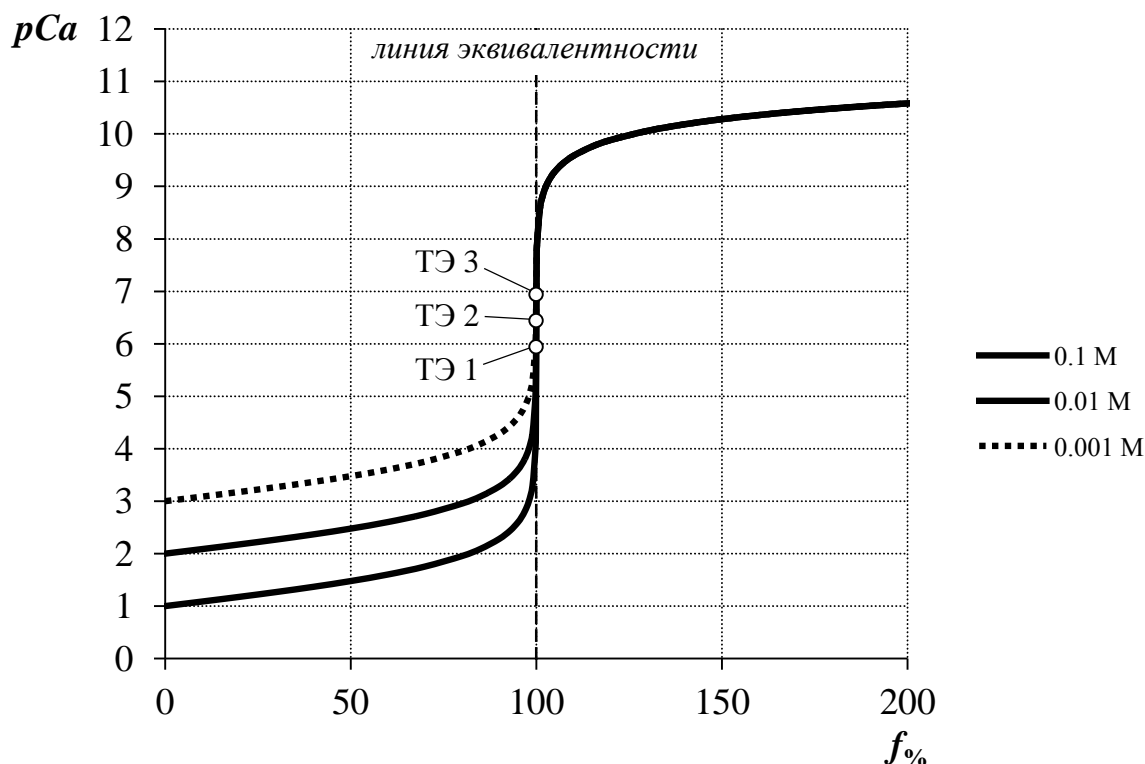
$$pMe = \lg K_s + \lg \frac{[\text{Edta}^{4-}]}{[[\text{Me}(\text{Edta})]^{z-4}]} \approx \lg K_s + \lg \frac{c_T V_T - c_a V_a}{c_a V_a}, \quad (46)$$

или

$$pMe \approx \lg K_s + \lg(f - 1), \quad (46a)$$

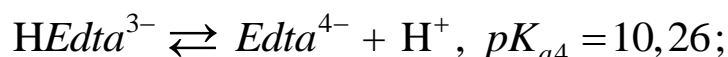
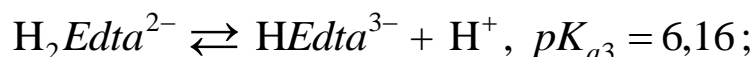
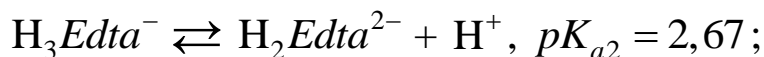
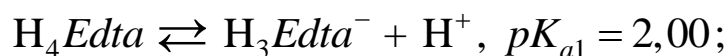
где  $pMe = -\lg[\text{Me}^{z+}]$  – показатель концентрации катиона  $\text{Me}^{z+}$ .

**Чем больше концентрация определяемого иона и чем выше устойчивость его комплекса с титрантом, тем больше скачок титрования.**



**Рис. 26.** Расчетные кривые титрования раствора соли кальция раствором трилона Б (для трех разных значений  $c_T = c_a$ )

Большое значение имеет также реакция среды титруемого раствора. Влияние  $pH$  на кривые титрования трилоном Б обусловлено тем, что ЭДТА является многоосновной кислотой и способна образовывать формы с различной степенью протонирования:



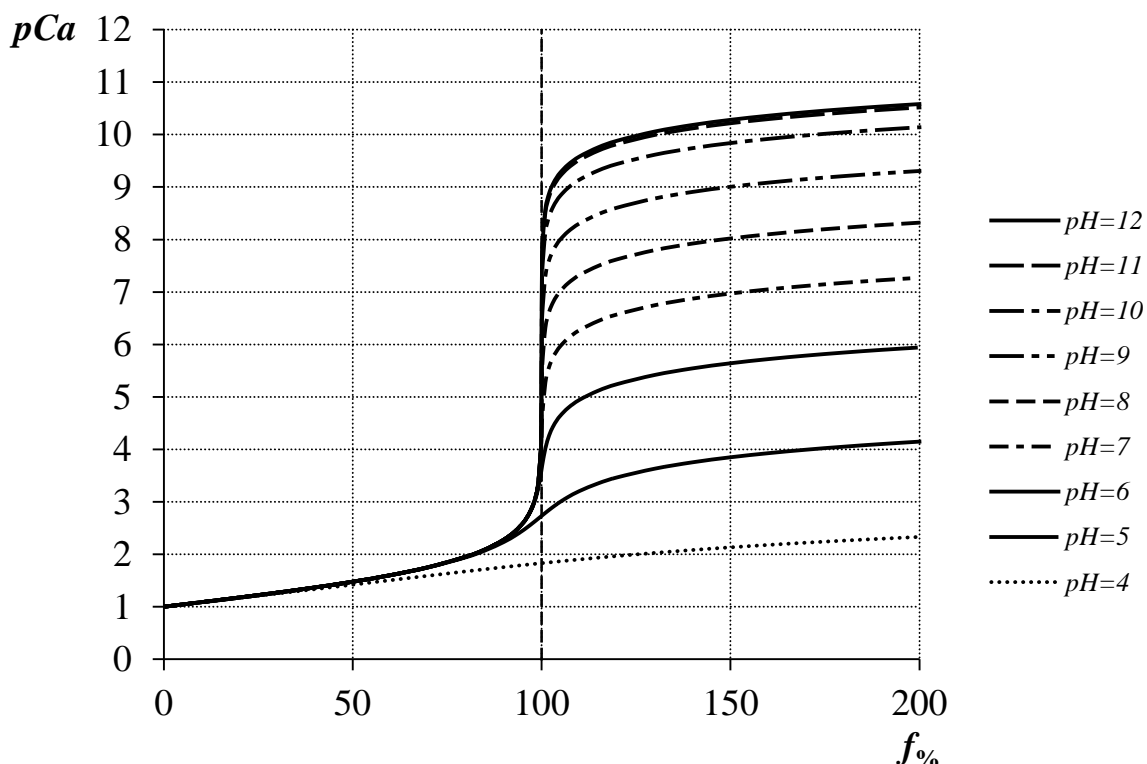
<sup>37</sup> Здесь и ниже показано протонирование по атомам азота, протекающее в заметной степени в сильноокислой среде. Приведены показатели констант кислотности соответствующих катионных форм ЭДТА.



## КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Наиболее устойчивые комплексы образует анион  $Edta^{4-}$  – в этом легко убедиться, сравнив константы устойчивости комплексов с лигандами  $Edta^{4-}$  и  $HEdta^{3-}$ , приведенные в табл. Б.2 (Приложение Б).

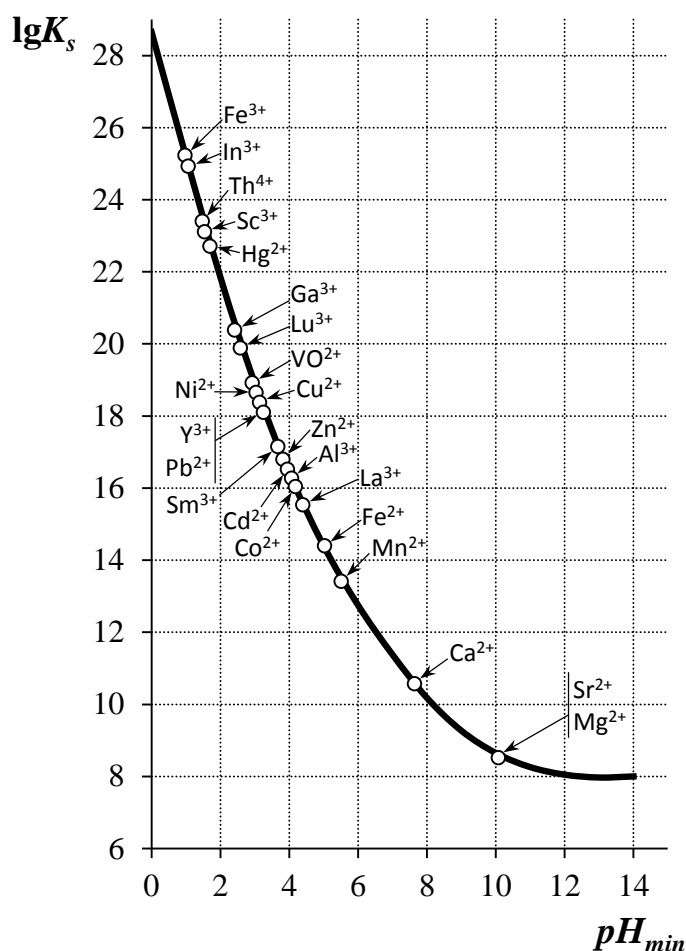
Концентрация  $Edta^{4-}$  максимальна в сильнощелочной среде, а при снижении  $pH$  быстро уменьшается. На рис. 27 показано, как меняется вид кривой титрования при изменении  $pH$ .



**Рис. 27.** Расчетные кривые титрования 0,1 М раствора соли кальция 0,1 М раствором трилона Б (для разных значений  $pH$  титруемого раствора)

Минимальное значение  $pH$ , при котором может быть оттитрован данный ион, определяется величиной константы устойчивости его комплекса с  $Edta^{4-}$ . Как следует из рис. 28, ионы, для которых величина  $\lg K_s < 12$ , следует титровать в щелочной среде. К таким ионам относятся  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Если  $\lg K_s > 19$ , то титрование возможно даже в сильноокислой среде ( $Fe^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $In^{3+}$  и др.).

Для большинства ионов наиболее распространенных металлов нижним пределом  $pH$  титруемого раствора является значение 3. С другой стороны, при  $pH > 6$  многие из них способны образовывать осадки малорастворимых гидроксидов или основных солей, что затрудняет протекание аналитической реакции. Таким образом, оптимальной для титрования этих ионов является слабокислая среда ( $pH \approx 4 \dots 6$ ).



**Рис. 28.** Минимальные значения  $pH$ , необходимые для титрования различных ионов металлов раствором ЭДТА [6]

Присутствие в анализируемом растворе посторонних лигандов (например,  $NH_3$  при титровании с добавлением аммиачного буфера) может вызывать процессы конкурирующего комплексообразования, что равносильно снижению устойчивости

комплекса металла с титрантом-комплексом. В результате скачок титрования становится менее выраженным.

**Чем больше концентрация постороннего лиганда и чем выше устойчивость соответствующего комплекса, тем меньше скачок титрования.**

### 5.5. Погрешность комплексометрического титрования

Комплексометрия предъявляет высокие требования к чистоте применяемых реактивов и дистиллированной воды.

На точность титрования влияет выбор индикатора и  $pH$  среды. Определяемый ион не должен образовывать слишком прочный комплекс с индикатором, так как в этом случае раствор будет перетитрован. С другой стороны, если этот комплекс недостаточно прочен, титрование завершится преждевременно.

**Константа устойчивости комплекса определяемого иона с комплексом примерно на порядок должна превышать константу устойчивости его комплекса с индикатором.**

При соблюдении всех требований чистоты и оптимальных условий определения *погрешность прямого комплексометрического титрования* обычно не превышает 0,2...0,3%.

### Вопросы и задания для самоконтроля

1. В чем заключается сущность комплексометрического титрования?
2. Что является объектами определения в комплексометрии?
3. Что называют “комплексным соединением”? Как трактуется это понятие в аналитической химии?
4. Что такое “хелаты”? Напишите структурную формулу хелатного комплекса катиона меди (II) с глицином.

5. Что называют “комплексонами” и “комплексонатами”? Приведите структурную формулу и сокращенные обозначения комплексона III.
6. Что такое “комплексонометрия”?
7. В чем состоит главное достоинство комплексонометрии?
8. Какое вещество и почему чаще всего используют для приготовления первичных стандартов в комплексонометрии?
9. Каков диапазон концентраций основных рабочих растворов, используемых в хелатометрии?
10. Какие способы фиксации КТТ в комплексонометрии вам известны, в чем они заключаются?
11. Что такое “металлоиндикаторы” и с какой целью их используют?
12. Приведите характеристику индикаторов, наиболее часто применяемых в комплексонометрии.
13. На каких свойствах основано применение азокрасителя “эриохром черный Т” в качестве индикатора при комплексонометрических определениях?
14. С какой целью при комплексонометрическом определении катионов кальция и магния с индикатором хромогеном черным к титруемому раствору прибавляют аммиачный буферный раствор?
15. На каких свойствах основано применение индикатора “мурексид” в хелатометрии?
16. Опишите известные вам способы комплексонометрического титрования.
17. От каких факторов зависит величина скачка на кривой комплексонометрического титрования?
18. Какова роль реакции среды при комплексонометрических определениях?
19. Чем определяется минимальное значение  $pH$ , при котором может быть оттитрован данный ион? Приведите при-

## КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

---

- меры катионов, комплексонометрическое титрование которых должно проводиться в щелочной среде.
20. Перечислите известные вам факторы, влияющие на точность хелатометрического определения.
  21. Какова типичная величина относительной погрешности результатов прямого комплексонометрического титрования?
  22. Из навески 2,3601 г х.ч.  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  приготовили первичный стандарт в мерной колбе вместимостью 500 мл. На титрование 15,00 мл данного раствора потребовалось 15,84 мл раствора комплексона III. Вычислите молярность, нормальность и титр раствора комплексона III.
  23. Какова величина общей жесткости водопроводной воды (в ммоль/л), если на титрование 100 мл этой воды израсходовано 9,36 мл 0,05 М раствора трилона Б?
  24. \* Из навески 1,7980 г соли алюминия приготовили 250 мл раствора. Для определения содержания алюминия способом обратного титрования к 10,00 мл данного раствора добавили 15,00 мл 0,1 н. раствора трилона Б. На титрование остатка трилона Б израсходовали 21,98 мл 0,05 н. раствора сульфата цинка. Рассчитайте массовую долю алюминия в образце соли.

# Глава 6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

## 6.1. Общая характеристика

*Сущность* окислительно-восстановительного титрования заключается в окислении или восстановлении определяемого вещества под действием реагента.

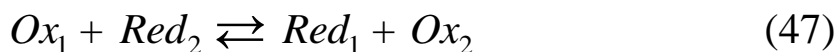
Другое название – *редоксиметрия* – образовано из английских названий процессов восстановления (*reduction*) и окисления (*oxidation*). Фактически, это группа титриметрических методов, основанных на использовании окислительно-восстановительных реакций в качестве аналитических. Выраженными окислительно-восстановительными свойствами обладает большое число неорганических и органических соединений, что позволяет проводить их прямое или косвенное редоксиметрическое определение.

Различают два варианта окислительно-восстановительного титрования – *оксидиметрию* и *редуктометрию*.

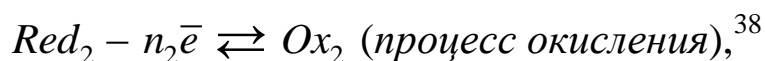
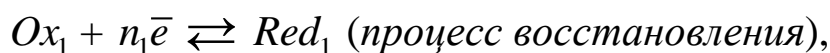
*Оксидиметрия* – определение содержания аналита путем титрования раствором окислителя.

*Редуктометрия* – определение содержания аналита путем титрования раствором восстановителя.

Взаимодействие аналита и титранта является обратимым и протекает по общей схеме



слагаясь из двух взаимосвязанных процессов (*полуреакций*):



где  $Ox_1$ ,  $Red_1$ ,  $Ox_2$  и  $Red_2$  – соответственно окисленные и восстановленные формы первого и второго участников реакции.

---

<sup>38</sup> Иногда процесс окисления записывают в форме  $Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + n_2\bar{e}$

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

**Окисленная и восстановленная формы** – это вещества (или ионы), содержащие один и тот же химический элемент в состояниях с разной степенью окисления. В составе окисленной формы данный элемент имеет более высокую, а в составе восстановленной формы – более низкую степень окисления.

Окисленная и восстановленная формы каждого из участников реакции образуют так называемую **окислительно-восстановительную пару** (или **редокс-пару**). Таким образом, в окислительно-восстановительной реакции участвуют как минимум две редокс-пары:  $Ox_1/Red_1$  и  $Ox_2/Red_2$ .

**Окислитель** – это элемент (а также содержащее его вещество, или ион, или группа атомов), принимающий в ходе реакции электроны.

**Восстановитель** – элемент (а также содержащее его вещество, ион или группа атомов), отдающий в ходе реакции электроны.

В реакции (47)  $Ox_1$  является окислителем,  $Red_2$  – восстановителем.

**Молярные массы эквивалента** окислителя и восстановителя зависят от числа электронов, передаваемых соответственно в полуреакциях восстановления и окисления:

$$M_{\ominus}(Ox_1) = \frac{M(Ox_1)}{n_1}, \quad M_{\ominus}(Red_2) = \frac{M(Red_2)}{n_2}. \quad (48)$$

Величина молярной массы эквивалента окислителя или восстановителя также может быть различной для реакций, протекающих в разных условиях или с различными реагентами. Например, для перманганата калия молярная масса эквивалента может принимать значения  $M(KMnO_4)/5$ ,  $M(KMnO_4)/3$  или  $M(KMnO_4)/1$  (см. п. п. 6.4.1). Обусловлено это тем, что окислительно-восстановительные реакции часто являются сложными процессами, протекающими через промежуточные стадии, в которые вовлекаются посторонние вещества.

Химическая активность окислителя и восстановителя также зависит от условий реакции, например, от  $pH$  среды раство-

ра. Количественной характеристикой активности редокс-пары является величина так называемого **окислительно-восстановительного потенциала** (или *редокс-потенциала*).

Редокс-потенциал ( $E$ ) равен электродвижущей силе (ЭДС) гальванического элемента, составленного из некоторого электрода сравнения и соответствующей редокс-пары. Потенциал редокс-пары в стандартном состоянии<sup>39</sup>, измеренный по отношению к *стандартному водородному электроду*<sup>40</sup>, называют **стандартным окислительно-восстановительным потенциалом** ( $E^\circ$ ). Потенциал стандартного водородного электрода принимают равным 0 В.

По величине  $E^\circ$  оценивают химическую активность окислительно-восстановительных пар: чем меньше стандартный редокс-потенциал данной пары, тем более сильным восстановителем является ее восстановленная форма и более слабым окислителем является ее окисленная форма. Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для некоторых редокс-пар приведены в табл. Б.3 (см. Приложение Б).

**Окислители с бóльшим редокс-потенциалом способны окислять любой из восстановителей с меньшим потенциалом. Восстановители с меньшим потенциалом способны восстанавливать окислители с бóльшим потенциалом.**

Отсюда следует, что

**окислительно-восстановительные реакции протекают в направлении образования менее активных окислителей и восстановителей по сравнению с исходными.**

Сравнение величин редокс-потенциалов позволяет предсказывать возможность и направление окислительно-восстановительных реакций между определенными веществами.

---

<sup>39</sup> Для реакций в растворах это такое состояние, когда равновесные концентрации окисленной и восстановленной форм равны 1 моль/л.

<sup>40</sup> Представляет собой редокс-пару  $2\text{H}^+/\text{H}_2$  при стандартных условиях:  $[\text{H}^+] = 1$  моль/л,  $p(\text{H}_2) = 101,3$  кПа,  $T = 298$  К.



Редокс-потенциал системы, состоящей из окисленной и восстановленной форм одного вещества, определяется *уравнением Нернста*

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (49)$$

где  $E^{\circ}$  – стандартный редокс-потенциал;  $[Ox]$  и  $[Red]$  – *равновесные концентрации* окисленной и восстановленной форм;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $n$  – число передаваемых в полуреакции электронов;  $F$  – постоянная Фарадея.

### 6.2. Фиксация конечной точки титрования

Для *фиксации КТТ* в редоксиметрии могут использоваться *индикаторный* или *безындикаторный* способы, в зависимости от особенностей окислительно-восстановительной системы.

*Безындикаторный способ* возможен в ситуациях, когда один из участников аналитической реакции имеет характерную окраску, исчезающую или появляющуюся в ТЭ. Например, при титровании перманганатом калия индикатор не требуется, так как раствор титранта имеет интенсивный фиолетовый цвет. В этом случае анализируемый раствор титруют до появления слабо-розовой окраски, указывающей на небольшой избыток титранта.

*Индикаторный способ*, как правило, основывается на использовании веществ, изменяющих окраску при определенных значениях редокс-потенциала в системе. Такие вещества называются *редокс-индикаторами*. Возможно также использование *специфических* реактивов на аналит или титрант.

Редокс-индикаторы могут быть *обратимыми* или *необратимыми*.

*Обратимые редокс-индикаторы* существуют в виде разноокрашенных окисленной и восстановленной форм, между которыми в растворе устанавливается химическое равновесие



Примером *специфического индикатора* является крахмал, который в растворе образует с молекулярным иодом аддукт интенсивно-синего цвета.

### **6.3. Кривые окислительно-восстановительного титрования**

Как следует из уравнения Нернста (49), в процессе окислительно-восстановительного титрования происходит постепенное изменение потенциала химической системы – за счет изменения соотношения концентраций окисленных и восстановленных форм реагирующих веществ.

В простейшем случае, когда реакция протекает по схеме (47), после добавления каждой порции титранта в растворе устанавливается химическое равновесие между редокс-парами  $Ox_1/Red_1$  и  $Ox_2/Red_2$ , что означает равенство соответствующих редокс-потенциалов:

$$E_1 = E_2,$$

где 
$$E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}, \quad E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}.$$

Тогда выражение для константы равновесия имеет вид

$$K_{\text{равн}} = \frac{[Ox_1]^{n_2} [Red_2]^{n_1}}{[Red_1]^{n_2} [Ox_2]^{n_1}} = \exp\left(\frac{n_1 n_2 F}{RT} (E_2^\circ - E_1^\circ)\right). \quad (52)$$

Вычисляя равновесные концентрации всех участников реакции и прослеживая изменение потенциала любой из окислительно-восстановительных пар, можно построить кривую титрования.

Если условия протекания аналитической реакции постоянны, то форма кривых титрования и величина скачка не зависят от исходных концентраций титранта и аналита, так как отношение концентраций потенциалопределяющих частиц связано только со степенью оттитрованности. Левая ветвь кривой титрования для реакции (47) описывается выражением

$$E_{\text{лев}} = E_2^\circ + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \approx E_2^\circ + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{c_{\text{HT}} V_{\text{T}}}{c_{\text{HA}} V_{\text{a}} - c_{\text{HT}} V_{\text{T}}}, \quad (53)$$

а правая

$$E_{\text{прав}} = E_1^\circ + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} \approx E_1^\circ + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{c_{\text{HT}} V_{\text{T}} - c_{\text{HA}} V_{\text{a}}}{c_{\text{HA}} V_{\text{a}}}. \quad (54)$$

Или, с учетом равенства  $c_{\text{HA}} V_{\text{a}} = c_{\text{HT}} V_{\text{Э}}$ ,

$$E_{\text{лев}} \approx E_2^\circ + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{f}{1-f}, \quad (53a)$$

$$E_{\text{прав}} \approx E_1^\circ + \frac{RT}{n_1 F} \ln(f-1). \quad (54a)$$

Редокс-потенциал в точке эквивалентности ( $E_{\text{ЭКВ}}$ ) равен

$$E_{\text{ЭКВ}} = \frac{n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ}{n_1 + n_2}. \quad (55)$$

Таким образом, ТЭ в общем случае расположена несимметрично относительно ветвей кривой титрования – смещена по вертикали в направлении стандартного потенциала полуреакции, протекающей с участием большего числа электронов.

Соотношение (55) верно, если в полуреакциях окисления и восстановления совпадает количество вещества окисленной и восстановленной форм, а также не участвуют посторонние частицы. В противном случае эта зависимость становится сложнее.

В частности, при титровании железа (II) перманганатом в кислой среде (рис. 29) необходимо учитывать, что потенциал редокс-пары  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  определяется также концентрацией катионов  $\text{H}^+$ , так как они участвуют в полуреакции восстановления перманганат-ионов (см. п. п. 6.4.1):

$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E_2^\circ + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

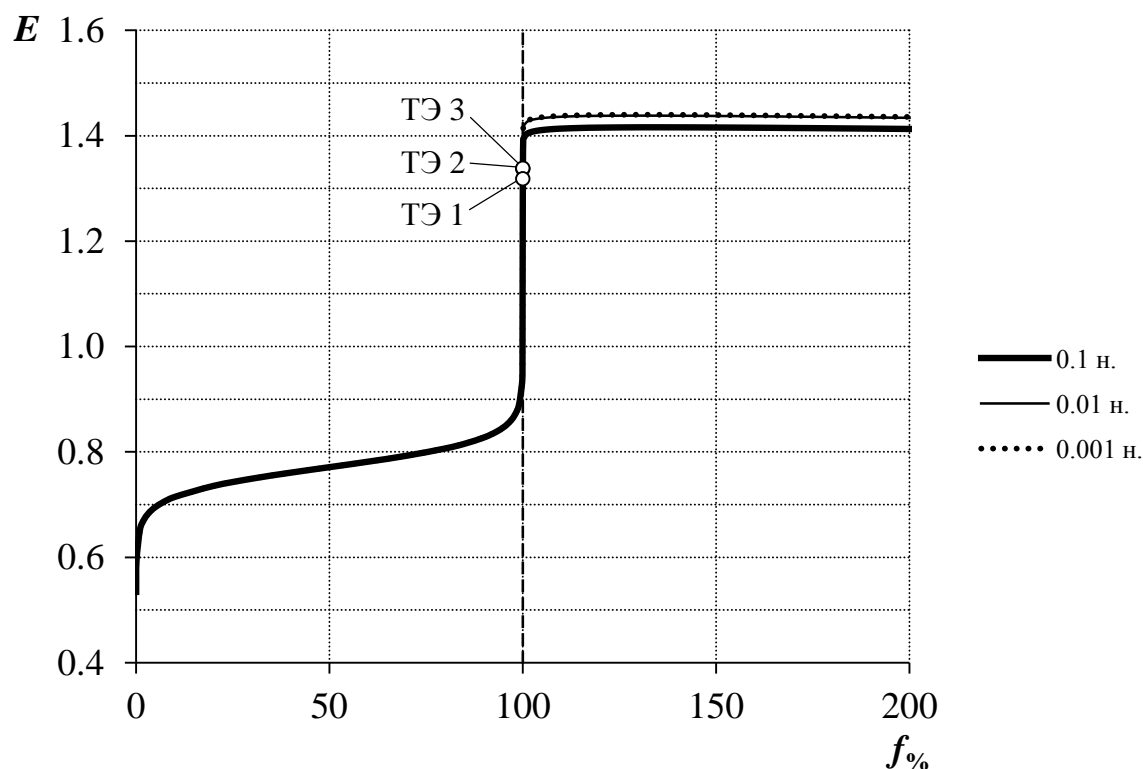
Поэтому величина  $E_{\text{ЭКВ}}$  в данном случае является функцией  $pH$  раствора:

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

$$E_{\text{эКВ}} = \frac{E_1^\circ + 5E_2^\circ}{6} + \frac{4}{3} \cdot \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] = \frac{E_1^\circ + 5E_2^\circ}{6} - 0,07888 \text{pH}, \quad (56)$$

или 
$$E_{\text{эКВ}} \approx \frac{E_1^\circ + 5E_2^\circ}{6} + 0,05916 \cdot \lg \left( \left( c_{\text{нк}} - \frac{8}{5} c_{\text{на}} \right) \frac{V_{\text{а}}}{V_{\text{а}} + V_{\text{т}}} \right), \quad (56a)$$

где  $E_1^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ ,  $E_2^\circ = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ ,  $c_{\text{нк}}$  – исходная нормальность кислоты в титруемом растворе,  $T = 298,15 \text{ К}$ .



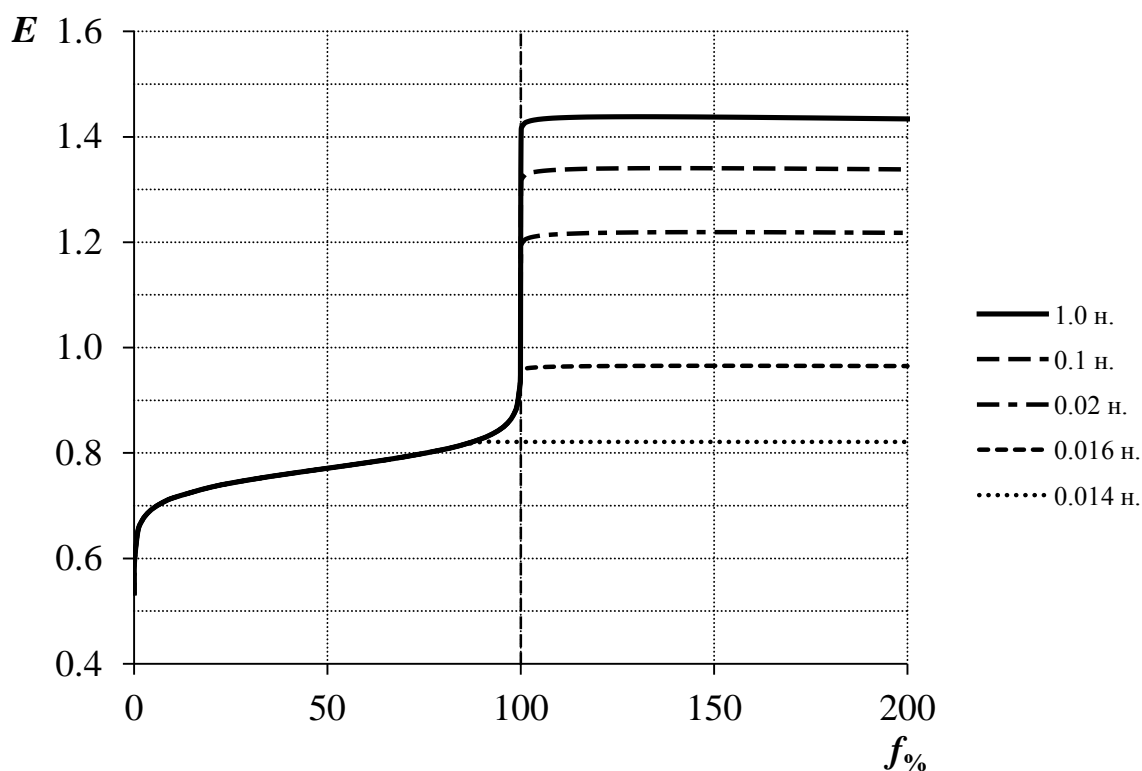
**Рис. 29.** Расчетные кривые титрования раствора соли железа (II) раствором перманганата калия в присутствии 1,0 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (для разных значений исходной концентрации аналита и титранта)

Для процессов с участием ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  реакция среды влияет не только на значение  $E_{\text{эКВ}}$ , но и на форму кривых титрования, а также на величину скачка. Аналогичное влияние оказывает присутствие реагентов, связывающих потенциалопределяющие частицы в прочные комплексы.

Наблюдаемое на рис. 29 заметное отличие правой ветви кривой для концентрации 0,1 н. от практически совпадающих

между собой кривых для концентраций 0,001 и 0,01 н. вызвано увеличением расхода серной кислоты (добавляемой перед титрованием) в ходе реакции при увеличении концентраций основных реагентов. Если величину  $pH$  титруемого раствора поддерживать постоянной, то все кривые совпадут.

Рис. 30 иллюстрирует изменение вида кривой титрования железа (II) перманганатом при снижении концентрации  $H_2SO_4$  в титруемом растворе. Когда исходное содержание кислоты приближается к стехиометрически необходимому, величина скачка резко уменьшается, вплоть до его исчезновения<sup>41</sup>.



**Рис. 30.** Расчетные кривые титрования раствора соли железа (II) раствором перманганата калия (для разных значений исходной концентрации  $H_2SO_4$ )

<sup>41</sup> “Исчезновение” скачка является следствием принятого при расчете допущения, что механизм аналитической реакции не изменяется. В действительности, если исходное количество кислоты недостаточно для поддержания сильноокислой среды, то в процессе титрования произойдет уменьшение глубины восстановления Mn (VII), при этом форма кривой изменится, но скачок не исчезнет.

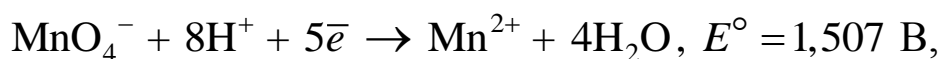
## 6.4. Важнейшие методы окислительно-восстановительного титрования

В зависимости от применяемого реактива различают *перманганатометрию, иодометрию, цериметрию, ванадатометрию* и др. Наиболее часто на практике используется перманганатометрическое и иодометрическое титрование.

### 6.4.1. Перманганатометрия

Данный вариант редоксиметрического титрования основан на реакции перманганата калия с восстановителями.

В **кислой среде** перманганат-анион восстанавливается до катиона  $Mn^{2+}$ :



поэтому в кислой среде молярная масса эквивалента перманганата калия равна

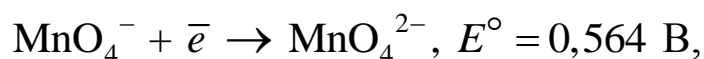
$$M_{\text{Э}}(KMnO_4) = M\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right) = \frac{M(KMnO_4)}{5}.$$

В **слабокислой, нейтральной и щелочной среде** восстановление происходит до оксида марганца (IV):



$$M_{\text{Э}}(KMnO_4) = M\left(\frac{1}{3}KMnO_4\right) = \frac{M(KMnO_4)}{3}.$$

В **сильнощелочной среде** возможно также восстановление перманганат-иона до неустойчивого манганат-иона, который затем диспропорционирует с образованием  $MnO_2$ :



$$M_{\text{Э}}(KMnO_4) = M(KMnO_4).$$

Таким образом, при увеличении  $pH$  среды не только изменяется окислительная способность перманганат-иона, но и возможна смена механизма аналитической реакции. Это необходимо учитывать при проведении определения.

**Рабочие растворы.** В перманганатометрии в качестве титранта применяют *стандартизированные* растворы  $KMnO_4$  с концентрацией от 0,01 н. и выше.

Стандартный раствор перманганата калия нельзя приготовить по точной навеске. Во-первых, исходный реактив всегда содержит продукты разложения. Во-вторых, даже в дистиллированной воде всегда содержатся следы органических соединений, которые реагируют с перманганатом, уменьшая его концентрацию. Поэтому свежеприготовленный раствор  $KMnO_4$  выдерживают перед стандартизацией в темной склянке 7–10 дней для завершения процессов окисления органических примесей (иногда даже кипятят). Титр устанавливают по стандартному раствору щавелевой кислоты или оксалата натрия ( $Na_2C_2O_4$ ).

Необходимо учитывать, что вода тоже может медленно восстанавливать перманганат. Этот процесс ускоряется под действием света, поэтому растворы перманганата хранят в склянках из темного стекла. Осадок  $MnO_2$  катализирует данную реакцию, поэтому время от времени раствор осторожно сливают с осадка или фильтруют, и проводят повторную стандартизацию.

**Методика титрования.** Для фиксации КТТ в перманганатометрии обычно не требуются специальные методы, так как индикатором служит собственный цвет титранта. Бесцветные определяемые растворы титруют до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 секунд. В особых случаях (титрование разбавленными растворами, окрашенные определяемые растворы) используют редокс-индикаторы.

**Прямое титрование восстановителей** – наиболее частое применение перманганатометрии. Таким способом определяют железо, олово, уран, оксалаты, нитриты, органические примеси и др.

*Оптимальными условиями прямого титрования* являются сильноокислая среда и (часто) нагревание раствора. Для подкис-



## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

ления нельзя использовать соляную кислоту, так как в этих условиях возможно окисление хлорид-иона перманганатом.

В некоторых случаях (например, при титровании оксалатов и щавелевой кислоты) реакция имеет автокаталитический характер – сначала протекает медленно, ускоряясь лишь по мере накопления в растворе продуктов восстановления ( $\text{Mn}^{2+}$ ). Иногда для определения органических соединений используют более быструю реакцию с перманганатом в сильнощелочной среде.

**Обратное титрование** используется для определения окислителей – их восстанавливают раствором щавелевой кислоты или арсенита натрия, затем избыток восстановителя оттитровывают перманганатом калия.

**Титрование заместителя** применяют для определения ионов, не обладающих выраженными окислительно-восстановительными свойствами. В этом случае сначала получают мало-растворимые оксалаты таких ионов, затем осадок отфильтровывают, промывают, растворяют в серной кислоте и титруют перманганатом. Так определяют катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и др.

### 6.4.2. Иодометрия

В основе иодометрии<sup>42</sup> лежит реакция



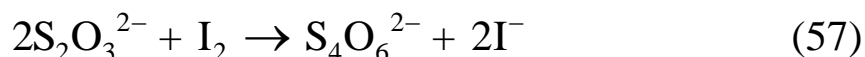
$$E^\circ(\text{I}_2 / 2\Gamma^-) = 0,545 \text{ В.}$$

Величина стандартного потенциала указывает на то, что свободный иод  $\text{I}_2$  в растворе является окислителем средней силы, а иодид-ион  $\Gamma^-$  – средней силы восстановителем. В иодометрии используют как окислительные, так и восстановительные свойства иода.

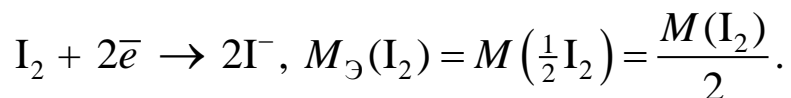
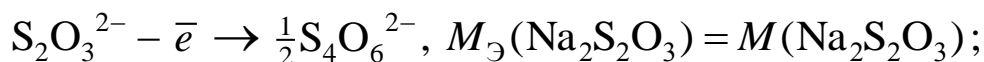
---

<sup>42</sup> Традиционно принято различать *иодиметрию* (прямое титрование аналита стандартным раствором иода) и собственно *иодометрию* (титрование иода в качестве заместителя стандартным раствором тиосульфата натрия). Но часто оба варианта объединяют под общим названием “иодометрия”.

Иод, выделяющийся при окислении иодид-ионов, обычно титруют раствором тиосульфата натрия

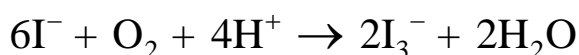


Эта же реакция используется для стандартизации растворов иода. Как следует из соответствующих полуреакций:



**Рабочие растворы.** Растворимость  $\text{I}_2$  в воде мала, поэтому его стандартные растворы получают растворением точной навески свободного иода в растворе иодида калия (содержание KI должно в 2–3 раза превышать массу навески). При этом образуется комплексный ион  $\text{I}_3^-$ , что мало влияет на величину стандартного потенциала полуреакции восстановления иода. Обычно используют растворы с концентрацией  $\text{I}_2$  0,1 или 0,01 н.

Свободный иод обладает заметной летучестью, поэтому его стандартные растворы следует сохранять в склянках с плотно притертой стеклянной пробкой. При длительном хранении возможно увеличение концентрации  $\text{I}_2$  в результате окисления иодид-ионов кислородом воздуха:



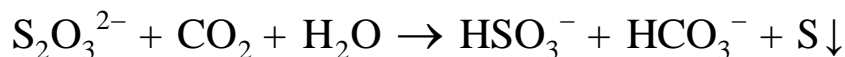
В нейтральном растворе окисление иодида происходит достаточно медленно. Однако в кислой среде, на свету, при нагревании, а также в присутствии тяжелых металлов данный процесс ускоряется. Поэтому необходимо соблюдать соответствующие меры предосторожности – хранить раствор в плотно закрытой темной склянке в прохладном месте.

*Титр стандартного раствора иода рекомендуется контролировать непосредственно в день применения.*

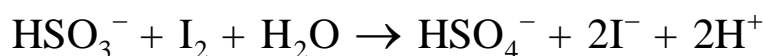
Рабочие растворы тиосульфата натрия готовят из очищенного перекристаллизацией препарата  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и стандартизируют их по иоду, дихромату калия или другим окислителям.

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

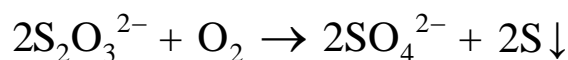
Титр растворов тиосульфата подвержен изменениям, как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. Кажущееся увеличение титра наблюдается в первые часы после приготовления раствора и обусловлено частичным превращением тиосульфата в сульфит, протекающим в слабокислой среде – в частности, под влиянием растворенного углекислого газа:



На окисление образовавшихся сульфит-ионов требуется в два раза больше свободного иода, чем на окисление исходного количества тиосульфат-ионов по реакции (57):



Постепенное уменьшение титра тиосульфата при хранении происходит в результате окисления его кислородом воздуха, катализируемого следовыми количествами меди (II):



Другой причиной уменьшения титра тиосульфата является деятельность тиобактерий, которые попадают в раствор из воздуха. Замедлить процессы, приводящие к снижению титра, можно введением в состав рабочих растворов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  небольших добавок карбоната натрия.

*Титр рабочих растворов тиосульфата рекомендуется проверять еженедельно.*

Если раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  помутнел, значит он непригоден – так как выделение дисперсной серы свидетельствует о разложении значительных количеств тиосульфата.

**Методика титрования.** Титрование бесцветных растворов стандартным 0,1 н. раствором иода можно проводить *безындикаторным способом*, по собственной окраске титранта. В этом случае добавление одной избыточной капли титранта дает достаточно заметную желтую окраску. При более низких концентрациях титранта такой способ фиксации КТТ становится ненадежным.

Для фиксации КТТ *индикаторным способом* чаще всего используют свежеприготовленный раствор крахмала, который окрашивается свободным иодом в интенсивный синий цвет. Чувствительность этой реакции очень высока, но при высоких концентрациях иод разрушает крахмал. Поэтому при определении  $I_2$  крахмал добавляют не сразу перед началом титрования, а лишь вблизи точки эквивалентности, когда концентрация свободного иода становится низкой (раствор приобретает слабую соломенно-желтую окраску).

В ходе иодометрических определений желательно *поддерживать пониженную температуру*, чтобы свести к минимуму потери иода за счет улетучивания из раствора. Кроме того, при повышенных температурах снижается чувствительность индикатора.

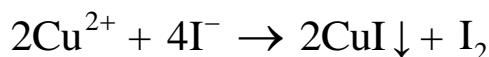
Титрование **нельзя проводить в щелочной среде**, так как при этом снижается содержание свободного иода – в основном, из-за побочной реакции



В очень сильноокислых растворах ( $pH < 0$ ) происходит окисление иодид-ионов кислородом воздуха. Таким образом, оптимальным является диапазон  $pH \approx 0...7$ .

Иодометрия позволяет определять достаточно широкий спектр восстановителей и окислителей. Умеренная выраженность окислительно-восстановительных свойств системы  $I_2 / 2I^-$  делает возможным селективное определение сильных окислителей и восстановителей в присутствии более слабых. Также иодометрия используется для косвенного определения некоторых веществ, не обладающих выраженными окислительно-восстановительными свойствами – в частности, многих неорганических и органических кислот.

Важное применение иодометрии – определение меди (II), которое выполняется способом титрования заместителя. В основе методики лежит реакция окисления иодид-ионов катионами  $Cu^{2+}$  с образованием малорастворимого иодида меди (I)



## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Для количественного протекания реакции требуется сильноокислая среда ( $pH \approx 1..3$ , с целью подавления гидролиза  $Cu^{2+}$ ) и 4...5-кратный избыток иодида (KI). Выделившийся в результате свободный иод оттитровывают тиосульфатом натрия. Чтобы улучшить фиксацию КТТ, в титруемый раствор добавляют тиоцианат (роданид) калия KSCN, который препятствует адсорбции иода на поверхности осадка CuI.

Эта методика используется при анализе медьсодержащих сплавов, медных руд и т. д.

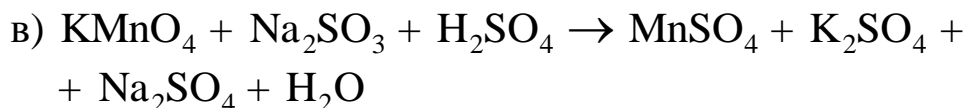
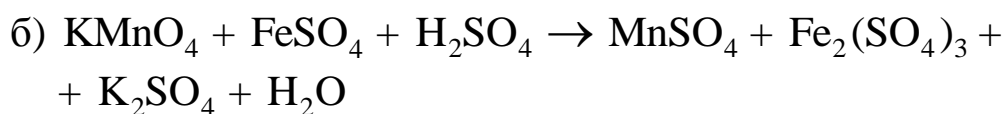
### **6.5. Погрешность окислительно-восстановительного титрования**

Погрешность редоксиметрического определения может зависеть от большого числа факторов, которые определяются особенностями используемой аналитической реакции и выбранного способа фиксации КТТ.

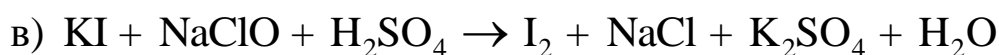
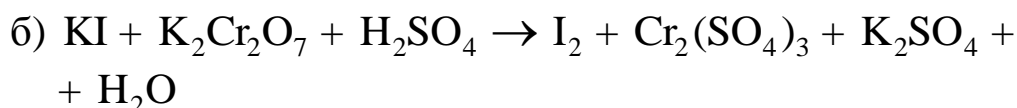
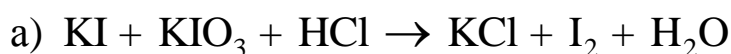
При соблюдении оптимальных условий, требуемых конкретной методикой, обычно достигается точность, типичная для других титриметрических методов, то есть погрешность прямого титрования составляет не более **0,2...0,3%**.

### **Вопросы и задания для самоконтроля**

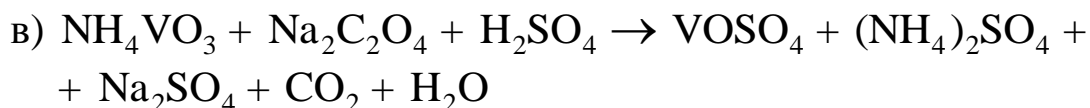
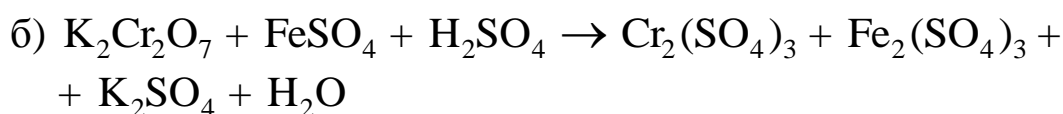
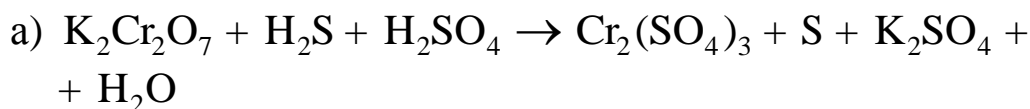
1. В чем заключается сущность окислительно-восстановительного титрования?
2. Какие варианты окислительно-восстановительного титрования вам известны?
3. Приведите определения следующих понятий: “окисленная форма вещества”, “восстановленная форма вещества”, “окислитель”, “восстановитель”.
4. Ниже даны схемы реакций, используемых в практике перманганатометрического титрования. Методом электронного баланса или методом полуреакций определите коэффициенты в уравнениях. Рассчитайте молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя.



5. С помощью метода электронного баланса или метода полуреакций подберите стехиометрические коэффициенты для приведенных ниже реакций, применяемых в иодометрическом титровании. Рассчитайте молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя.



6. Схемы реакций, приведенных ниже, отражают некоторые ситуации редоксиметрического титрования. Используя метод электронного баланса или метод полуреакций, составьте стехиометрические коэффициенты. Рассчитайте молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя.



7. Что называют “редокс-потенциалом” и “стандартным окислительно-восстановительным потенциалом”?

8. Как можно оценить химическую активность окислительно-восстановительных пар, используя значения стандартных редокс-потенциалов?

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

---

9. Можно ли в кислой среде действием дихромата калия окислить:

а)  $\text{Sn}^{2+}$  до  $\text{Sn}^{4+}$ ;

б)  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$ ?

Обоснуйте ответ, сравнив стандартные редокс-потенциалы соответствующих окислительно-восстановительных пар.

10. Запишите уравнение Нернста для редокс-систем:

а)  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  при  $pH = 1$ ,

б)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}$  при  $pH = 1$ .

11. Рассчитайте редокс-потенциал системы  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  при  $25^\circ\text{C}$  ( $T = 298\text{K}$ ), если равновесные концентрации окисленной и восстановленной форм составляют соответственно 0,01 М и 0,1 М, а концентрация ионов водорода равна:

а) 0,1 моль/л,

б)  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Как в данном случае величина редокс-потенциала зависит от  $pH$  раствора?

12. \* Рассчитайте величину редокс-потенциала  $E(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb})$  для 0,1 М раствора нитрата свинца до и после прибавления эквивалентного количества хлороводородной кислоты. Концентрацию  $\text{Pb}^{2+}$  найдите из произведения растворимости (см. п. 7.1.) образующегося хлорида свинца (II) ( $1,6 \cdot 10^{-5}$  моль<sup>3</sup>/л<sup>3</sup>).

Как в результате реакции с  $\text{HCl}$  изменятся окислительно-восстановительные свойства данной системы?

13. Составьте уравнение реакции между перманганат-ионом и пероксидом водорода в кислой среде и запишите уравнения Нернста для соответствующих редокс-систем.

14. Что такое “редокс-индикаторы”? Приведите примеры известных вам обратимых, необратимых и специфических

индикаторов, используемых в окислительно-восстановительном титровании.

15. Что представляет собой кривая окислительно-восстановительного титрования, каковы принципы ее построения? Почему в общем случае ТЭ расположена несимметрично относительно ветвей кривой титрования?
16. Какие важнейшие методы окислительно-восстановительного титрования вам известны?
17. На каких окислительно-восстановительных реакциях основан метод перманганатометрии? Приведите уравнения полуреакций восстановления перманганат-аниона в сильноокислой, нейтральной и сильнощелочной средах.
18. Что используют в качестве рабочего раствора в перманганатометрическом титровании?
19. Объясните, почему перманганат калия непригоден для приготовления первичных стандартных растворов.
20. Опишите, как готовят и хранят титрованный раствор перманганата калия. Какие установочные вещества используют для стандартизации растворов  $\text{KMnO}_4$ ?
21. Каким образом фиксируют КТТ в перманганатометрии в случае бесцветных растворов определяемых веществ?
22. Охарактеризуйте области применения прямого, обратного и заместительного титрования в перманганатометрии.
23. Из навески 0,5026 г технического нитрита натрия приготовлен раствор в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 25,00 мл стандартного раствора перманганата калия с титром 0,001498 г/мл израсходовано 21,01 мл анализируемого раствора. Вычислите массовую долю примесей в исходном образце нитрита натрия.
24. \* Пиролюзит массой 0,0995 г обработан при нагревании 25 мл 0,1000 н. раствора щавелевой кислоты. На титрование полученного раствора израсходовано 5,17 мл раствора перманганата калия с концентрацией 0,04963 н. Найдите массовую долю  $\text{MnO}_2$  в анализируемом образце.



## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

25. На какой реакции основана иодометрия? Почему в иодометрии используют как окислительные, так и восстановительные свойства иода.
26. Составьте уравнение реакции, используемой для стандартизации растворов иода.
27. Опишите, как готовят и хранят рабочие растворы иода.
28. Объясните, почему необходима стандартизация рабочего раствора тиосульфата натрия, и какие установочные вещества для этого используют.
29. Какие способы фиксации КТТ в иодометрии вам известны?
30. Какова особенность применения крахмала для фиксации КТТ в иодометрическом титровании?
31. Какие области применения иодометрии вам известны?
32. 10,00 мл мацестинской сероводородной минеральной воды обработали 50,00 мл 0,1000 н. раствора иода. На обратное титрование полученного раствора потребовалось 32,05 мл 0,1002 н. раствора тиосульфата натрия. Определите массу сероводорода в 1 л минеральной воды.
33. На титрование иода, выделившегося при обработке технического оксида свинца (IV) раствором иодида калия, было израсходовано 25,25 мл раствора тиосульфата натрия с титром 0,02501 г/мл. Рассчитайте массу  $PbO_2$  в анализируемом образце.
34. \* На титрование иода, образовавшегося в результате обработки образца хлорной извести иодидом калия, потребовалось 25,18 мл 0,0960 н. раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массу свободного хлора в анализируемом образце.
35. \* Какую навеску  $K_2Cr_2O_7$  необходимо взять для установки титра 0,1 н. раствора  $Na_2S_2O_3$  при использовании мерной колбы вместимостью 200 мл и пипетки вместимостью 10 мл, чтобы при титровании выделившегося иода расходовалось  $\square$  25 мл раствора тиосульфата?

# Глава 7. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (ТИТРОВАНИЕ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ)

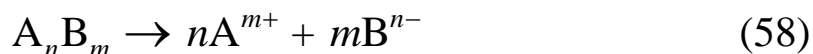
## 7.1. Общая характеристика

*Сущность* осадительного титрования состоит в *реакциях, сопровождающихся образованием осадков* малорастворимых соединений.

Содержание ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе при данной температуре определяется условием постоянства величины, называемой *произведением растворимости (ПР)*<sup>43</sup>.

**Произведение растворимости** представляет собой произведение равновесных концентраций ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита.

При этом каждая концентрация берется *в степени, равной числу ионов данного сорта*, образующихся при диссоциации *одной формульной единицы* электролита. То есть для вещества, диссоциирующего по схеме



$$\text{ПР}(A_n B_m) = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m = \text{const}. \quad (59)$$

Например, для хлорида и хромата серебра при 25°C:

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,78 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2/\text{л}^2,$$

$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,12 \cdot 10^{-12} \text{ моль}^3/\text{л}^3.$$

В основе осадительного титрования лежит **правило произведения растворимости**:

**Образование осадка** малорастворимого электролита возможно лишь при условии, что произведение концентраций ионов превышает величину ПР.

---

<sup>43</sup> В зарубежной литературе эту величину называют *константой произведения растворимости (solubility product constant)* и обозначают как  $K_{sp}$ .

## ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Фактически, выпадение осадка начинается, когда содержание ионов достигает значений, соответствующих насыщенному раствору данного электролита при данных условиях.

По величине ПР (см. Приложение Б, табл. Б.4) можно оценить растворимость малорастворимого вещества и концентрацию ионов в его насыщенном растворе.

Для соединения  $A_nB_m$ , диссоциирующего по уравнению (58), растворимость  $S$  равна

$$S = \sqrt[n+m]{\frac{\text{ПР}(A_nB_m)}{n^n m^m}}. \quad (60)$$

В растворе индивидуального соединения  $A_nB_m$ , в соответствии с (58),  $[A^{m+}] = \frac{m}{n}[B^{n-}]$ .<sup>44</sup> Поэтому из (59) следует:

$$[A^{m+}] = \sqrt[n+m]{\left(\frac{n}{m}\right)^m \text{ПР}(A_nB_m)}, \quad (61)$$

$$[B^{n-}] = \sqrt[n+m]{\left(\frac{m}{n}\right)^n \text{ПР}(A_nB_m)}. \quad (62)$$

Согласно (61), в растворах, находящихся в равновесии с осадками  $AgCl$  и  $Ag_2CrO_4$ , концентрация катионов серебра составляет:

$$[Ag^+]_{AgCl} = \sqrt{\text{ПР}(AgCl)} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

$$[Ag^+]_{Ag_2CrO_4} = \sqrt[3]{2 \cdot \text{ПР}(Ag_2CrO_4)} = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Очевидно, что содержание катионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра почти в 10 раз меньше, чем в насыщенном растворе хромата серебра. Другими словами, осаждение  $AgCl$  начинается при концентрации катионов серебра, на порядок меньшей, чем в случае осаждения  $Ag_2CrO_4$ . На данном факте основано использование хромата калия как индикатора в аргентометрическом титровании.

<sup>44</sup> Концентрации ионов в насыщенном растворе соединения  $A_nB_m$  связаны с его растворимостью соотношениями  $[A^{m+}] = nS$  и  $[B^{n-}] = mS$ .

Растворимость осадков существенно зависит от присутствия посторонних веществ и температуры, что необходимо учитывать при разработке методик анализа. В частности, влияние посторонних электролитов сводится к двум эффектам:

### 1. Влияние одноименного иона.

При наличии в растворе нескольких электролитов с общим катионом или анионом, входящим в состав малорастворимого соединения, осадок образуется при меньших значениях концентрации противоиона. Эта зависимость следует из правила произведения растворимости и ее можно сформулировать следующим образом:

*если концентрация одного из ионов, образующих малорастворимое соединение, увеличивается, то концентрация другого уменьшается.*

### 2. Влияние ионной силы раствора.

Постоянство ПР строго соблюдается для *активностей*<sup>45</sup>, а не концентраций ионов. Присутствие ионов, не входящих в состав малорастворимого соединения, увеличивает *ионную силу*<sup>46</sup> раствора, в результате чего активности ионов снижаются. Это означает, что величина ПР будет достигаться при бóльших значениях истинных концентраций ионов, образующих осадок. Поэтому

*растворимость осадка при увеличении концентрации посторонних ионов повышается.*

---

<sup>45</sup> *Активностью* ионов называют их кажущуюся концентрацию, которая, в отличие от истинной (аналитической) концентрации, определяет физико-химические свойства раствора. Активность ионов, как правило, меньше истинной концентрации, и уменьшается по мере роста ионной силы раствора.

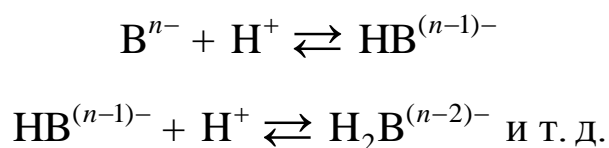
<sup>46</sup> *Ионной силой* раствора называют величину  $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$ , где  $z_i$  – зарядовое число  $i$ -го сорта иона, а суммирование производится по всем  $n$  сортам ионов, присутствующих в растворе. Эта величина определяет интенсивность электростатического взаимодействия иона с общим полем окружающих его противоионов (ионной атмосферой).

## ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

---

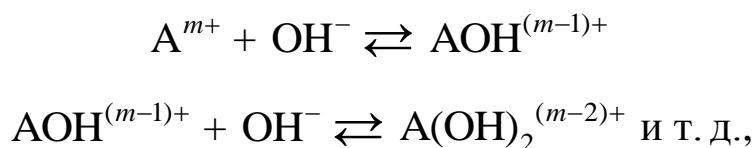
Факторами, способными значительно влиять на растворимость осадков, являются побочные процессы гидролиза и комплексообразования. В этих случаях равновесная концентрация осадкообразующих ионов уменьшается за счет частичного связывания их в сложные ионы.

Например, образование осадка соли по схеме (58), где  $B^{n-}$  является анионом слабой многоосновной кислоты, осложнено реакциями протонирования этого аниона:



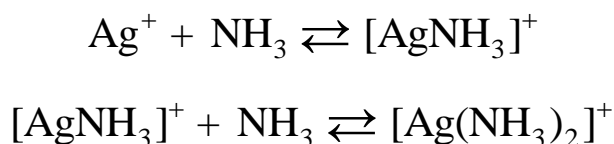
При повышении концентрации катионов водорода равновесие смещается вправо, и в сильноокислой среде осадок может вообще не выпадать.

Аналогичным образом может влиять связывание катиона гидроксид-ионами в результате гидролиза:



которое выражено тем сильнее, чем выше  $pH$  среды.

При использовании аммиачного буфера для регулирования  $pH$  титруемого раствора некоторые катионы образуют устойчивые аминокомплексы, что также затрудняет образование осадка. В частности, argentометрическое титрование подобных растворов осложняется равновесиями:



Влияние температуры на растворимость осадков не столь однозначно. Для большинства твердых веществ растворение является эндотермическим процессом, поэтому с повышением температуры их растворимость увеличивается. В то же время известны малорастворимые неорганические соединения с отрицательной температурной зависимостью растворимости, хотя

их число невелико. Степень влияния температуры на растворимость также может сильно различаться. Для одних веществ растворимость увеличивается в несколько раз в сравнительно узком температурном интервале, а для других изменяется мало даже при нагревании раствора до температуры кипения.

При повышении температуры может изменяться химический состав осадков. Особенно это касается кристаллогидратов, основных солей и гидроксидов, неустойчивых к нагреванию.

**Требования к аналитическим реакциям** в осадительном титровании соответствуют общим требованиям к аналитическим реакциям в титриметрии (см. п. 3.1):

- 1) строгая стехиометричность;
- 2) практическая необратимость (обеспечивается достаточно малой растворимостью образующегося осадка);
- 3) достаточно высокая скорость выпадения осадка;
- 4) отсутствие соосаждения посторонних веществ;
- 5) наличие надежного способа установления КТТ.

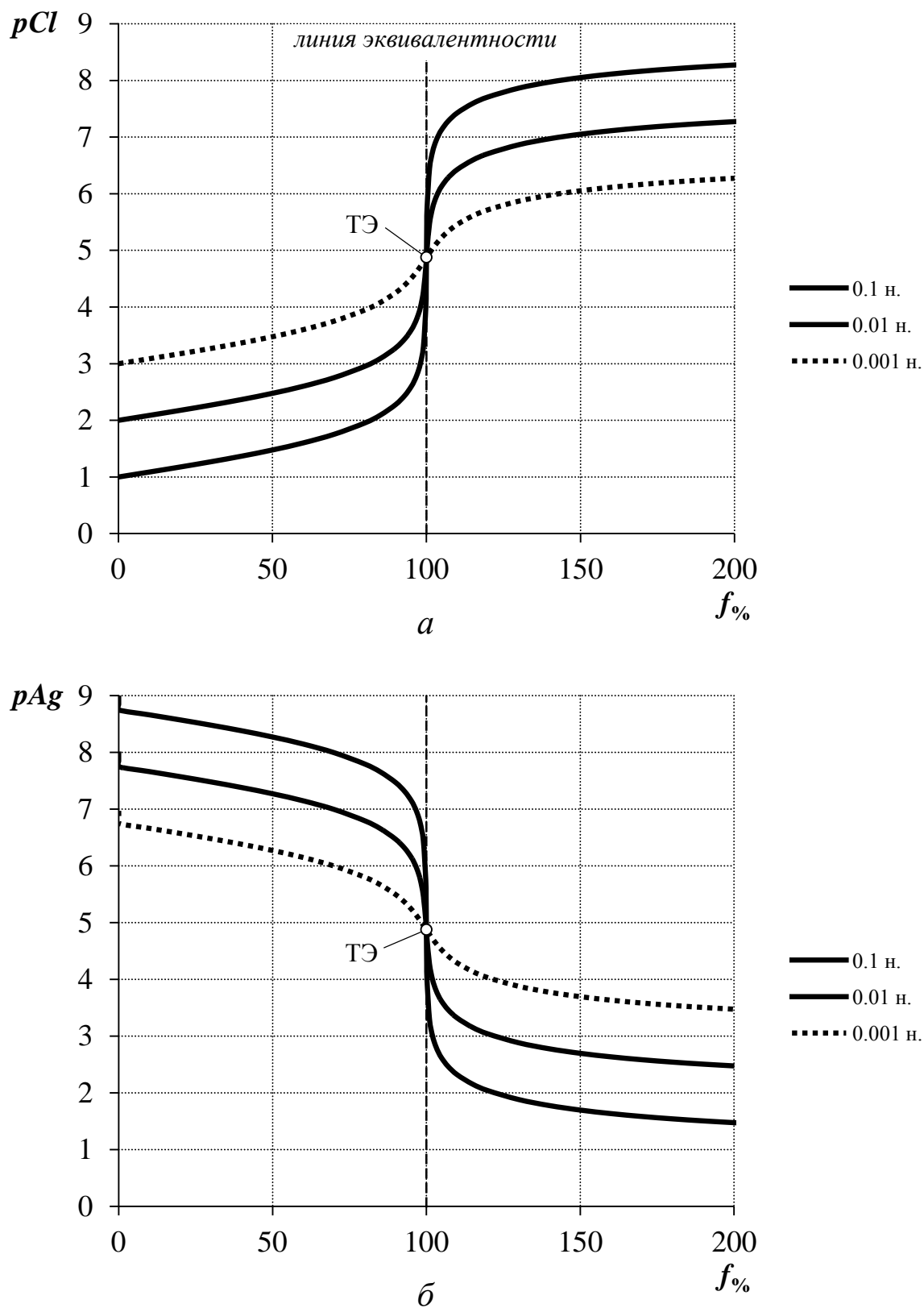
## 7.2. Кривые осадительного титрования

Характерный вид кривых осадительного титрования показан на рис. 31. Легко заметить, что они подобны кривым титрования сильной кислоты сильным основанием.

В начале титрования содержание аналита в растворе максимально (рис. 31, а), поэтому показатель его концентрации минимален. По мере добавления титранта содержание аналита снижается и соответственно растет показатель его концентрации. В области ТЭ наблюдается хорошо выраженный скачок титрования. Концентрация аналита в ТЭ определяется значением ПР образующегося малорастворимого соединения.

Если вместо аналита контролировать концентрацию титранта в растворе, то кривая титрования (рис. 31, б) выглядит как зеркальное отражение предыдущей зависимости. Отличие лишь в “изломе” начального участка, который обусловлен тем, что в начале титрования раствор не содержит титранта (показатель его концентрации стремится к бесконечности).

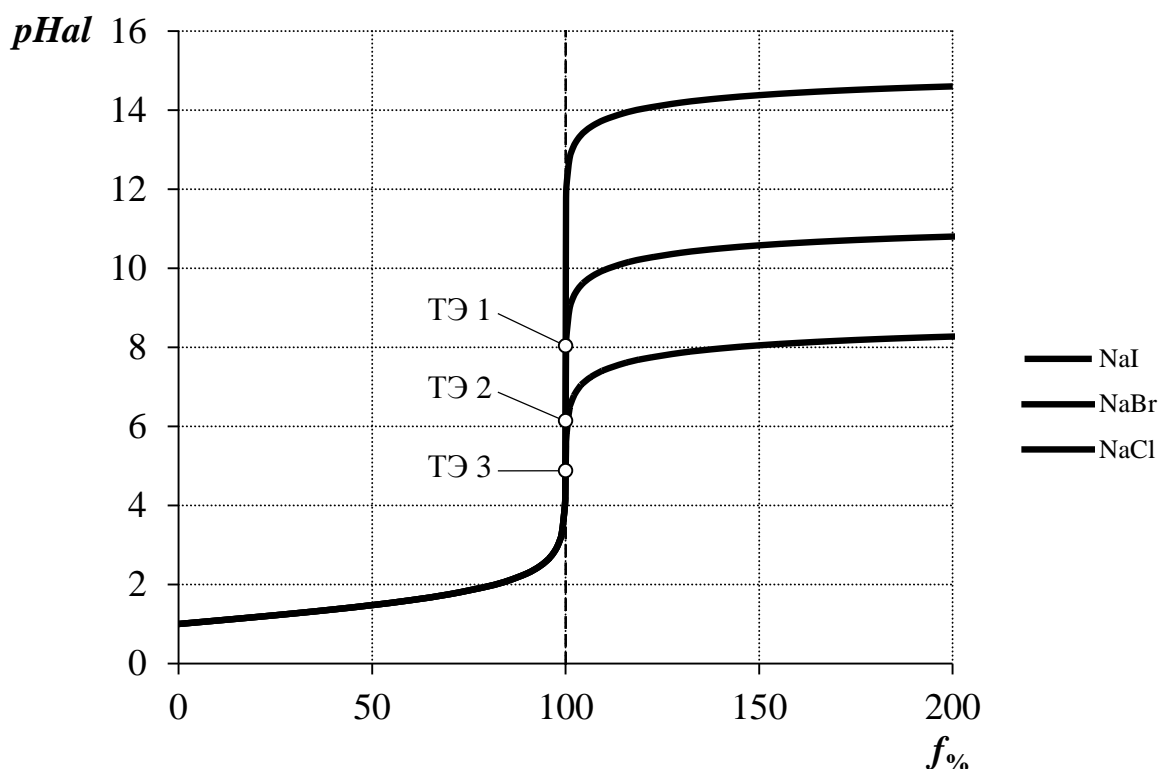
## ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ



**Рис. 31.** Расчетные зависимости показателей концентрации хлорид-ионов (а) и катионов серебра (б) при титровании раствора хлорида натрия раствором нитрата серебра (для разных значений исходной концентрации аналита и титранта)

Как видно из рис. 31, при одновременном уменьшении исходных концентраций аналита и титранта происходит сдвиг обеих ветвей кривой титрования по направлению к уровню ТЭ. Положение самой ТЭ при этом не изменяется.

Если одним реагентом титровать вещества, образующие с ним соединения различной растворимости, смещается только правая ветвь кривой титрования, со сдвигом ТЭ в том же направлении (рис. 32).



**Рис. 32.** Расчетные кривые титрования растворов галогенидов натрия раствором нитрата серебра (для исходной концентрации аналита и титранта 0,1 н.)

Таким образом, из рис. 31–32 следует, что **скачок титрования в методе осаждения тем больше, чем выше исходные концентрации аналита и титранта, и чем ниже ПР образующегося малорастворимого соединения.**

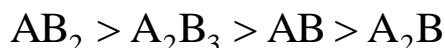
Последнее верно лишь для малорастворимых веществ одинаковой стехиометрии. Если соотношение катиона и аниона в осаждаемом соединении отличается от 1:1, то кривая титрования становится явно несимметричной относительно ТЭ.



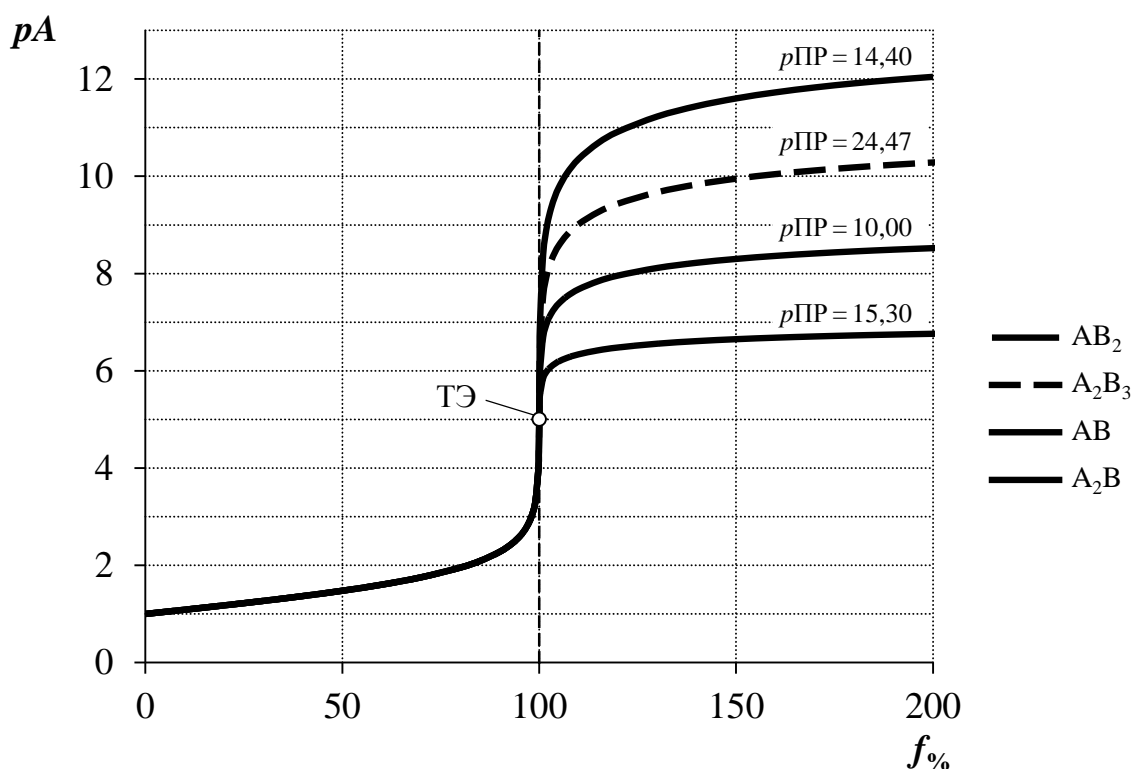
## ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

При этом величина скачка определяется не столько величиной ПР, сколько концентрацией осаждаемого иона  $A^{m+}$  в ТЭ ( $pA_3$ ), а также его стехиометрической долей в составе осадка.

На рис. 33 приведена серия модельных кривых титрования с образованием осадков различного стехиометрического состава, при одинаковом положении ТЭ ( $pA_3 = const$ )<sup>47</sup>. Легко заметить, что величина скачка титрования уменьшается в ряду



то есть по мере увеличения содержания  $A^{m+}$  в соединении  $A_nB_m$ . При этом для соединения с наибольшей величиной скачка ( $AB_2$ ) величина  $pПР$  меньше (а ПР соответственно выше), чем для двух других соединений из этого ряда.



**Рис. 33.** Расчетные кривые титрования раствора катиона  $A^{m+}$  при условии  $pA_3 = 5,000$  (исходная концентрации аналита 0,1 М; над кривыми указаны значения  $pПР = -\lg ПР$ )

<sup>47</sup> Это условие означает одинаковую полноту осаждения определяемого иона в ТЭ.

Величина скачка титрования зависит от температуры, что связано с изменением растворимости осадка. Для большинства твердых веществ растворимость возрастает с увеличением температуры, поэтому при нагревании раствора скачок титрования, как правило, уменьшается.

### 7.3. Методы осадительного титрования

Осадительное титрование подразделяется на следующие частные методы:

1. По активному компоненту применяемого реагента:
  - аргентометрия – катион  $\text{Ag}^+$  (реагент  $\text{AgNO}_3$ );
  - тиоцианатометрия – анион  $\text{SCN}^-$  (реагент  $\text{KSCN}$  или  $\text{NH}_4\text{SCN}$ );
  - меркурометрия – катион  $\text{Hg}_2^{2+}$  (реагент  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ );
  - гексацианоферратометрия – анион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (реагент  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ );
  - сульфатометрия – анион  $\text{SO}_4^{2-}$  (реагент  $\text{H}_2\text{SO}_4$ );
  - бариметрия – катион  $\text{Ba}^{2+}$  (реагент  $\text{BaCl}_2$ ).
2. По способу фиксации КТТ:
  - безындикаторные – метод равного помутнения (метод Гей-Люссака), титрование до точки просветления;
  - индикаторные – *метод Мора, метод Фольгарда, метод Фаянса* и др.

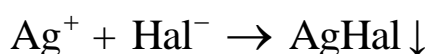
В настоящее время осадительное титрование имеет ограниченное применение в связи с появлением более простых, надежных и универсальных титриметрических методов – прежде всего, комплексонометрии. Однако титрование с использованием нитрата серебра используется достаточно широко. Основными его вариантами являются *аргентометрическое* и *тиоцианатометрическое* титрование.

### 7.3.1. Аргентометрическое титрование (аргентометрия)

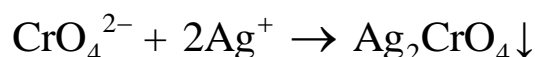
Аргентометрическое титрование основано на образовании малорастворимых соединений серебра, таких как галогениды, тиоцианат, оксалат, сульфид, фосфат и др.

Варианты аргентометрии различаются способами фиксации КТТ, а также приемами титрования.

**Метод Мора** используется для определения ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  прямым титрованием по реакции



Индикатором служит хромат-анион  $\text{CrO}_4^{2-}$ , образующий окрашенный в кирпично-красный цвет осадок с избытком титранта:



Как уже говорилось выше (п. 7.1), осадок хромата серебра образуется при концентрации катионов  $\text{Ag}^+$ , на порядок превышающей эту величину в насыщенном растворе хлорида серебра. Следовательно, выделение  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  начинается только тогда, когда практически все хлорид-ионы оттитрованы. Растворимость  $\text{AgBr}$  еще меньше, чем  $\text{AgCl}$ :

$$S(\text{AgBr}) = \sqrt{\text{ПП}(\text{AgBr})} = 7,25 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

$$S(\text{AgCl}) = \sqrt{\text{ПП}(\text{AgCl})} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

поэтому титрование бромид-ионов точнее, чем хлорид-ионов.

Для определения ионов  $\text{I}^-$  и  $\text{SCN}^-$  метод Мора непригоден. Причиной является склонность образующихся  $\text{AgI}$  и  $\text{AgSCN}$  к образованию коллоидных растворов и к адсорбции определяемых ионов, что значительно увеличивает погрешность титрования.

**Рабочие растворы.** Титрантом обычно служит *стандартизированный* раствор нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  с концентрацией

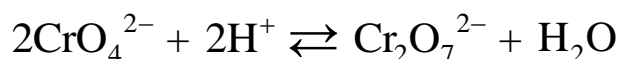
0,02, 0,05 или 0,1 М, титр которого устанавливают по первичному стандарту хлорида натрия.

Возможно также приготовление *стандартного* раствора  $\text{AgNO}_3$ . Для этого необходима предварительная очистка товарной формы препарата перекристаллизацией, так как при хранении он частично разлагается под действием света и органических примесей. Этот процесс протекает и в водных растворах, поэтому готовые растворы нитрата серебра следует хранить в склянках из темного стекла с притертыми стеклянными пробками.

Приготовление первичного стандарта  $\text{AgNO}_3$  растворением металлического серебра в азотной кислоте нецелесообразно, так как получается сильноокислый раствор, непригодный для титрования по методу Мора.

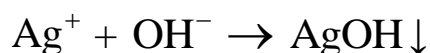
**Методика титрования.** Перед началом титрования к анализируемому раствору добавляют индикатор – раствор  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Количество индикатора должно быть таким, чтобы желтая окраска хромат-ионов не маскировала цвет осадка. КТТ устанавливают по появлению хорошо заметного кирпично-красного оттенка реакционной смеси.

Титрование проводят в нейтральной или слабощелочной среде ( $pH = 6,5 \dots 10,5$ ). В кислой среде хромат-ионы превращаются в дихромат-ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  за счет смещения вправо равновесия



В результате, одновременно с хроматом серебра, образуется более растворимый дихромат  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , что снижает чувствительность метода. В сильноокислой среде индикаторный осадок может вообще не образоваться.

В щелочной среде возможно образование осадка оксида серебра по реакциям



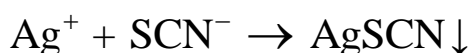
что приводит к искажению результатов титрования.

Для буферирования  $pH$  титруемого раствора к нему добавляют сухой порошок карбоната кальция, растворы гидрокарбоната или тетрабората натрия.

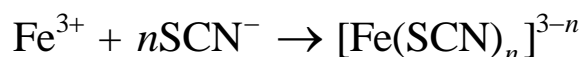
Применимость метода Мора также ограничивается наличием в анализируемом растворе катионов, образующих малорастворимые хроматы ( $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  и др.).

### 7.3.2. Тиоцианатометрическое титрование (тиоцианатометрия)

Тиоцианатометрическое титрование (*метод Фольгарда*) является вариантом аргентометрического титрования, основанным на реакции образования тиоцианата серебра



Роль индикатора выполняют катионы железа (III), дающие с избытком тиоцианата интенсивную кроваво-красную окраску в результате образования комплексов различного состава. Реакция протекает по схеме



или, с учетом гидратации катионов железа,



Прямым титрованием определяют только катионы серебра. Для определения анионов применяют обратное титрование.

Метод Фольгарда, в отличие от метода Мора, позволяет определять большое число анионов, образующих малорастворимые соли серебра ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $CN^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  и др.). Кроме того, кислая среда в данном случае не мешает определению, так как растворимость тиоцианата серебра в кислотах невелика.

**Рабочие растворы.** В качестве титранта применяют растворы тиоцианата калия или аммония с концентрацией 0,05 или 0,1 М.

Кристаллические  $KSCN$  и  $NH_4SCN$  непригодны для точного взвешивания из-за сильной гигроскопичности, поэтому их растворы стандартизируют после приготовления по первичному стандарту нитрата серебра.

Последний может быть приготовлен из точной навески металлического серебра (растворением в азотной кислоте) или очищенного перекристаллизацией  $AgNO_3$ .

Для определения анионов требуются два стандартных раствора – тиоцианата калия (или аммония) и нитрата серебра.

**Методика титрования.** Для прямого определения катионов серебра к анализируемому раствору добавляют индикатор – раствор сульфата железа(III)-аммония<sup>48</sup>  $NH_4[Fe(SO_4)_2]$ . Затем титруют раствором тиоцианата, фиксируя КТТ по появлению заметного красноватого окрашивания.

При определении анионов обратным титрованием к анализируемому раствору сначала добавляют заведомый избыток стандартного раствора нитрата серебра и перемешивают. Затем оттитровывают оставшиеся в растворе катионы  $Ag^+$  как описано выше.

Для титрования по методу Фольгарда предпочтительна сильноокислая среда ( $pH \approx 1$ ), так как соли железа (III) склонны к гидролизу. Продукты гидролиза катиона  $Fe^{3+}$  окрашены в коричнево-красный цвет и могут маскировать окраску тиоцианатных комплексов. Кроме того, раствор не должен содержать компонентов, связывающих или окисляющих тиоцианат-ионы.

В случае определения хлорид-ионов фиксация КТТ затруднена из-за большей растворимости  $AgCl$  по сравнению с  $AgSCN$ . Поэтому достигаемая в КТТ красноватая окраска раствора неустойчива и постепенно исчезает. Для получения более точных результатов к титруемому раствору добавляют не смешивающийся с водой органический реагент (нитробензол  $C_6H_5NO_2$ , тетрахлорметан  $CCl_4$ , трихлорметан  $CHCl_3$  и др.), замедляющий установление равновесия между осадком хлорида серебра и раствором.

<sup>48</sup> Тривиальное (традиционное) название – железоаммонийные квасцы.

Другой способ избежать погрешности, связанной с повышенной растворимостью осаждаемой формы определяемых анионов, состоит в том, что выпавший осадок отделяют фильтрованием и затем титруют аликвотную часть фильтрата.

При определении иодид-ионов индикатор рекомендуется добавлять только после полного осаждения  $\text{AgI}$ , во избежание их окисления катионами железа (III).

### 7.4. Погрешность осадительного титрования

Погрешность осадительного титрования определяется многими факторами, в том числе выбранным способом фиксации КТТ. При визуальной фиксации КТТ индикаторным способом важен подбор оптимальной концентрации индикатора.

В частности, при титровании по методу Мора 0,1 М раствора  $\text{AgNO}_3$  концентрация хромат-ионов в титруемом растворе должна находиться в диапазоне примерно 0,001...0,005 М. Если концентрация  $\text{CrO}_4^{2-}$  превышает 0,01 М, то окраска осадка маскируется собственным цветом индикатора. При концентрации хромат-ионов менее 0,001 М может возникать ошибка перетитрования из-за позднего образования осадка  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

В случае титрования по методу Фольгарда концентрация катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в анализируемом растворе должна быть в пределах интервала 0,002...0,01 М. Большие значения этой величины могут приводить к маскированию образующихся тиоцианатных комплексов собственной окраской гидратированных катионов железа (III).

Использование адсорбционных индикаторов (титрование по методу Фаянса) позволяет достигать высокой точности, но требует поддержания оптимальных значений  $pH$  титруемого раствора. Кроме того, необходимо принимать специальные меры для предотвращения коагуляции осадка в ТЭ.<sup>49</sup>

---

<sup>49</sup> В результате коагуляции уменьшается суммарная площадь поверхности образующегося при титровании осадка. Это приводит к уменьшению адсорбции индикатора и, как следствие, к снижению четкости перехода его окраски.

Наиболее точны и надежны инструментальные способы определения КТТ – кондуктометрический, потенциометрический, – но они менее экспрессны и требуют более сложного аппаратурного оформления. Вместе с тем существуют ситуации, когда индикаторные способы в принципе неприменимы из-за низкой концентрации аналита или особенностей анализируемого объекта.

При соблюдении всех требований конкретной методики погрешность осадительного титрования, как правило, не превышает **0,2...0,3%**.

### Вопросы и задания для самоконтроля

1. В чем заключается сущность осадительного титрования?
2. Что понимают под “произведением растворимости”?
3. Сформулируйте правило произведения растворимости.
4. Приведите формулы для расчета величины растворимости и концентраций ионов в насыщенном растворе малорастворимого вещества.
5. Используя справочные данные (Приложение Б, табл. Б.4), рассчитайте величину растворимости и концентрации ионов в насыщенных растворах малорастворимых солей:
  - а)  $\text{AgSCN}$ ,
  - б)  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ,
  - в)  $\text{PbI}_2$ ,
  - г)  $\text{MgCO}_3$ .
6. Охарактеризуйте влияние концентрации одноименного иона на растворимость осадка.
7. Каким образом присутствие посторонних ионов оказывает влияние на растворимость малорастворимого соединения?
8. Какие побочные процессы могут негативно влиять на образование осадков? Приведите примеры.



## ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

---

9. Охарактеризуйте влияние температуры на растворимость осадков.
10. Приведите требования, предъявляемые к аналитической реакции в осадительном титровании.
11. Что представляют собой кривые осадительного титрования, каковы принципы их построения?
12. При каких условиях происходит сдвиг обеих ветвей кривой осадительного титрования по направлению к ТЭ?
13. При каких условиях наблюдается сдвиг правой ветви кривой осадительного титрования и ТЭ в том же направлении?
14. От каких факторов зависит величина скачка на кривой титрования в методе осаждения?
15. В каком случае наблюдается асимметрия ветвей кривой осадительного титрования относительно ТЭ?
16. Приведите классификацию частных методов осадительного титрования по активному компоненту применяемого реагента.
17. Какие индикаторные методы осадительного титрования вам известны?
18. На чем основано аргентометрическое титрование?
19. Укажите последовательность выпадения осадков при аргентометрическом титровании раствора, содержащего эквивалентную смесь ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ .
20. Опишите титрование галогенидов по методу Мора (уравнения аналитических реакций, рабочие растворы, фиксация КТТ, оптимальные условия).
21. На титрование аликвотной части раствора хлорида натрия израсходовано 24,51 мл раствора нитрата серебра с тит-

- ром по хлорид-аниону 0.001696 г/мл. Вычислите массу хлорида натрия в аликвотной части раствора.
22. Объясните, почему метод Мора непригоден для определения иодид- и тиоцианат-анионов?
  23. Каковы условия хранения рабочих растворов нитрата серебра?
  24. На чем основано тиоцианатометрическое титрование?
  25. Опишите титрование анионов по методу Фольгарда (уравнения аналитических реакций, рабочие растворы, фиксация КТТ, оптимальные условия).
  26. С какой целью добавляют к титруемому раствору органический реагент при определении хлорид-ионов по методу Фольгарда?
  27. Навеску хлорида натрия массой 0,5376 г использовали для приготовления 200 мл раствора. На титрование 20,00 мл данного раствора израсходовано 19,80 мл раствора нитрата серебра. Вычислите нормальность раствора нитрата серебра и его титр по хлорид-иону.
  28. Какое вещество ( $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$ ) было взято для анализа, если на титрование его навески массой 0,2542 г было израсходовано 30,86 мл 0,1105 М раствора  $\text{AgNO}_3$ ?
  29. Какой объем исходного раствора, содержащего 55,00 г/л  $\text{NaCl}$  следует разбавить до 250 мл, чтобы на титрование 20,00 мл полученного раствора было затрачено 15,00 мл 0,1000 М раствора  $\text{AgNO}_3$ ?
  30. Рассчитайте массовую долю хлора (%) в образце галита, если после растворения его навески массой 0,8715 г потребовалось 14,75 мл 1,000 М раствора нитрата серебра для полного осаждения хлорид-ионов.

## **ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ**

---

31. Навеску сплава массой 0,2501 г с массовой долей серебра 70% растворили в азотной кислоте. На титрование полученного раствора израсходовали 16,50 мл раствора тиоцианата аммония. Вычислите молярную концентрацию раствора титранта.
32. Рассчитайте массовую долю серебра (%) в сплаве, если после растворения его навески массой 0,3178 г в азотной кислоте на титрование затратили 24,50 мл 0,1000 М раствора тиоцианата калия.
33. Каковы причины возникновения индикаторных погрешностей при осадительном титровании по методу:
- а) Мора,
  - б) Фольгарда?

# Глава 8. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

## 8.1. Общая характеристика метода

*Сущность* гравиметрического анализа (*гравиметрии*) заключается в измерении массы определяемого компонента.

Аналит выделяют из анализируемого образца в исходной форме или в составе какого-либо соединения строго определенной стехиометрии, а затем производят точное взвешивание.

**Вещество, по результатам взвешивания которого вычисляется масса определяемого компонента, называется гравиметрической формой.**

Наиболее часто используются два варианта гравиметрического анализа – *метод отгонки* и *метод осаждения*.

*Метод отгонки* – гравиметрической формой является отгоняемое летучее соединение или остаток после удаления летучих компонентов из анализируемого образца.

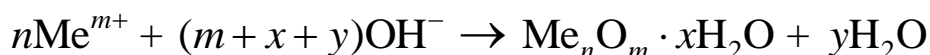
В частности, по уменьшению массы кристаллогидрата после термической обработки определяют содержание кристаллизационной воды. Для прямого определения отгоняемых летучих компонентов обычно применяют селективные поглотители, измеряя их массу до и после реакции.

*Метод осаждения* – гравиметрической формой является малорастворимое соединение, выделяемое из раствора анализируемого образца, или продукт термического разложения такого соединения.

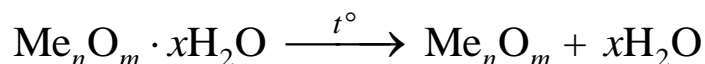
**Малорастворимое вещество, в составе которого определяемый компонент осаждается из раствора, называется осаждаемой формой (или формой осаждения).**

Осаждаемая и гравиметрическая формы не всегда совпадают (табл. 5). Например, для определения некоторых катионов металлов их выделяют из раствора в форме гидроксидов, в которых содержание химически связанной воды непостоянно и зависит от условий проведения реакции:

## ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ



Кроме того, при высушивании возможна частичная дегидратация гидроксида. Поэтому после фильтрования и промывания полученных осадков их прокаливают, получая оксиды точного стехиометрического состава



**Таблица 5.** Примеры компонентов, определяемых методом осаждения

Компонент	Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма	Гравиметрический фактор <sup>50</sup> , $F$
Fe	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,69943
Al	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,52925
Ca	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCO}_3$ CaO	0,40043 0,71469
Mg	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,21842
Zn	$\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,42925
Ba	$\text{BaCrO}_4$	$\text{BaCrO}_4$	0,54211
	$\text{BaSO}_4$	$\text{BaSO}_4$	0,58840
S	$\text{BaSO}_4$	$\text{BaSO}_4$	0,13739
W	$\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{WO}_3$	0,79297
$\text{Ag}^+$	$\text{AgCl}$	$\text{AgCl}$	0,75263
$\text{Cr}^{3+}$	$\text{BaCrO}_4$	$\text{BaCrO}_4$	0,20526
$\text{Cl}^-$	$\text{AgCl}$	$\text{AgCl}$	0,24737
$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{BaCO}_3$	$\text{BaCO}_3$	0,30410
$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{BaSO}_4$	$\text{BaSO}_4$	0,41160
$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,85347

<sup>50</sup> Рассматривается далее (п. п. 8.3.7).

Круг объектов, содержащих или образующих летучие соединения, существенно ограничен. Поэтому метод осаждения имеет большее практическое значение, чем метод отгонки.<sup>51</sup>

Помимо методов отгонки и осаждения существуют другие методы гравиметрического анализа, которые используются значительно реже или для решения специальных задач:

- *метод выделения* – гравиметрической формой является определяемый компонент в чистом виде, выделяемый из образца химическим путем;
- *электрогравиметрия* – вариант метода выделения, в котором определяемый компонент электрохимически осаждается на электроде с точно измеренной массой, после чего электрод повторно взвешивается;
- *термогравиметрия* – исследование зависимости массы образца от температуры при нагревании.<sup>52</sup>

Гравиметрический анализ является *безэталонным* методом, так как дает абсолютную массу определяемого компонента без использования стандартов. Это позволяет использовать гравиметрию как надежный независимый метод для апробации новых методов анализа, а также в арбитражных целях.

**Достоинствами гравиметрического анализа являются:**

- отсутствие необходимости в стандартных растворах;
- высокая точность;
- относительная простота требуемого оборудования.

С другой стороны, гравиметрическое определение включает большое число аналитических операций, предъявляя повышенные требования к квалификации оператора. Значительные затраты времени на анализ отдельной пробы не позволяют использовать гравиметрию в случаях, когда необходима высокая скорость выполнения анализа.

---

<sup>51</sup> Частный случай метода отгонки – фармакопейный тест лекарственных препаратов на потерю массы при высушивании.

<sup>52</sup> Для этого применяют специальное оборудование (*термовесы, дериватографы, термогравиметрические анализаторы*).

### 8.2. Оборудование и лабораторные принадлежности в гравиметрическом анализе

Основным инструментом в гравиметрическом анализе являются *весы*, с помощью которых производят *взвешивание* – измерение массы предмета по действующей на него силе тяжести.<sup>53</sup>

В лабораторной практике различают весы для приближенного взвешивания – *технические* или *технохимические* и для точного взвешивания – *аналитические*. Взвешивание на технических и технохимических весах осуществляется с точностью<sup>54</sup> порядка 0,1 или 0,01 г соответственно. При этом максимальная нагрузка может достигать нескольких килограммов. Для аналитических весов типичная точность взвешивания составляет 0,0001 г, а максимальная нагрузка – 200 г.

Для взвешивания на механических рычажных двухчашечных весах необходим так называемый *аналитический разновес*. Он представляет собой набор специальных гирь точной массы в жестком футляре (рис. 34). Как правило, в комплект входят гири цилиндрической формы (массой от 1 до 100 г) и в форме многоугольных пластин (от 10 до 500 мг). Существуют также полуавтоматические весы с полным или частичным внутренним гиреналожением. Они имеют встроенные разновесы, навешиваемые на коромысло с помощью специальных ручек на корпусе. Для весов подобного типа (рис. 35) разновес не требуется вообще или не комплектуется миллиграммовыми гирями.

В настоящее время механические весы постепенно вытесняются цифровыми электронными весами, значительно упрощающими процедуру взвешивания (например, рис. 36 и 37).

---

<sup>53</sup> Строго говоря, прямым взвешиванием (например, на пружинных или торсионных весах) определяется не масса, а вес. Но между весом и массой существует прямая пропорциональность, что позволяет калибровать такие весы в единицах массы. В весах рычажного типа производится сравнение веса предмета с весом эталона точной массы, чем устраняется необходимость такой калибровки.

<sup>54</sup> Точностью взвешивания обычно называют цену деления шкалы или дискретность отсчета цифровых электронных весов. Более строго точность весов характеризует *предел допускаемой погрешности*.

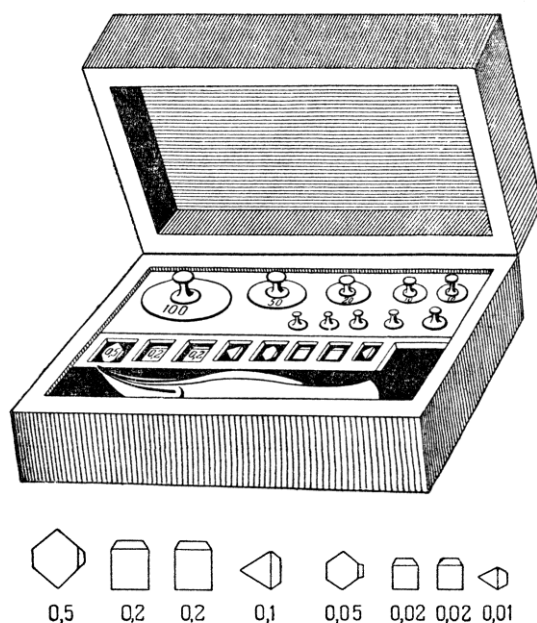


Рис. 34. Аналитический разновес

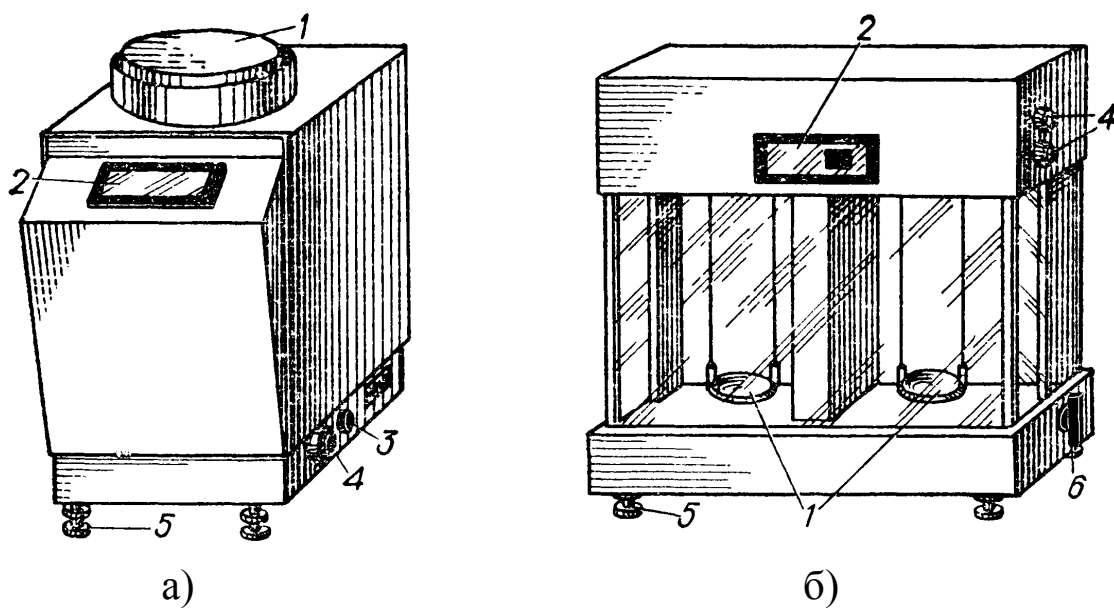


Рис. 35. Весы лабораторные полуавтоматические:

а) квадрантные ВЛКТ-500 (технохимические)

б) равноплечие ВЛР-200 (аналитические)

1 – чашки; 2 – окно индикации нагрузки; 3 – ручка установки нулевой точки; 4 – ручки установки нагрузки; 5 – регулируемые опорные ножки; 6 – ручка арретира





**Рис. 36.** Весы лабораторные электронные АСОМ JW-1-300 (технохимические)



**Рис. 37.** Весы аналитические электронные Shinko ViBRA HTR-220

Основными метрологическими характеристиками аналитических весов являются *максимальная* и *минимальная нагрузка*, *чувствительность* и *цена деления шкалы*.

**Максимальная нагрузка** – наибольшая масса, которую допускается измерять на данных весах.

Для аналитических весов эта величина, как правило, не превышает 500 г.

**Минимальная нагрузка** – наименьшая масса, для которой результаты измерения на данных весах являются достоверными.

Для аналитических весов с ценой деления 0,0001 г эта величина обычно составляет 0,01 г.

**Чувствительность** определяется числом делений шкалы или числом минимальных отсчетов (*дискрет*) цифрового индикатора, на которые изменяются показания весов при нагрузке массой 1 мг.

**Ценой деления шкалы** (или *дискретностью отсчета*) называют массу, необходимую для изменения показаний весов на одно деление шкалы или одну дискрету цифрового индикатора.

Цена деления обратно пропорциональна чувствительности весов.

Чем больше измеряемая масса, тем выше абсолютная погрешность взвешивания. Для аналитических весов с ценой деления 0,0001 г при измеряемой массе до 50 г **предел допускаемой погрешности** составляет  $\pm 0,0001 \dots 0,0002$  г.<sup>55</sup>

**Аналитические весы являются высокочувствительным измерительным прибором и требуют строгого соблюдения правил эксплуатации.**

В противном случае полученные результаты будут недостоверными, а также возможна поломка весов.

---

<sup>55</sup> Точное значение этой величины указывается в технической документации весов.

Точку равновесия ненагруженных весов называют *нулевой точкой*.

**Перед началом каждого взвешивания обязательно производится установка нулевой точки.**

При взвешивании необходимо учитывать и исключать (или компенсировать) факторы, способные увеличить погрешность измерения. В частности, такими факторами являются:

- загрязнения и повреждения аналитических разновесов;
- пыль и загрязнения на чашке весов;
- потоки воздуха (сквозняк, конвекция);
- недопустимый температурный режим;
- конденсация влаги на деталях весов;
- недостаточная жесткость опоры;
- вибрация опоры;
- недостаточная регулировка горизонтальности;
- электромагнитное воздействие расположенных поблизости устройств;
- значительные изменения плотности воздуха;
- изменение географического положения (в том числе высоты над уровнем моря).

Анализируемые образцы и реактивы нельзя насыпать непосредственно на чашку весов. Поэтому для их взвешивания применяют так называемые *часовые стекла* (рис. 38, а) разного диаметра. Для летучих или гигроскопичных веществ используют стеклянные *бюксы* с притертой крышкой (рис. 38, б).

Для фильтрования предназначены *стеклянные воронки* (см. рис. 13) с *бумажными фильтрами*. Бумажные фильтры для количественного анализа имеют круглую форму и упакованы в пачки по 100 шт. (обычно диаметром от 5,5 до 18 см). Они изготовлены из очищенной целлюлозы и различаются плотностью (фильтрующей способностью). В Российской Федерации плотность фильтровальной бумаги традиционно маркируется цветом ленты, которой обернута упаковка фильтров (Приложение Б, табл. Б.5).

Очень важной для гравиметрического анализа характеристикой бумажных фильтров является их *зольность*, то есть содержание несгораемых веществ. Зольность выражают абсолютной величиной массы остатка от сгорания одного фильтра или в процентах от общей массы. Фильтры с зольностью менее 0,0001 г (или 0,01%) называют *обеззолёнными*, или *беззолёнными*, так как масса их золы пренебрежимо мала по сравнению с массой прокаленного осадка. При больших значениях зольности ее необходимо учитывать при расчете результата анализа.

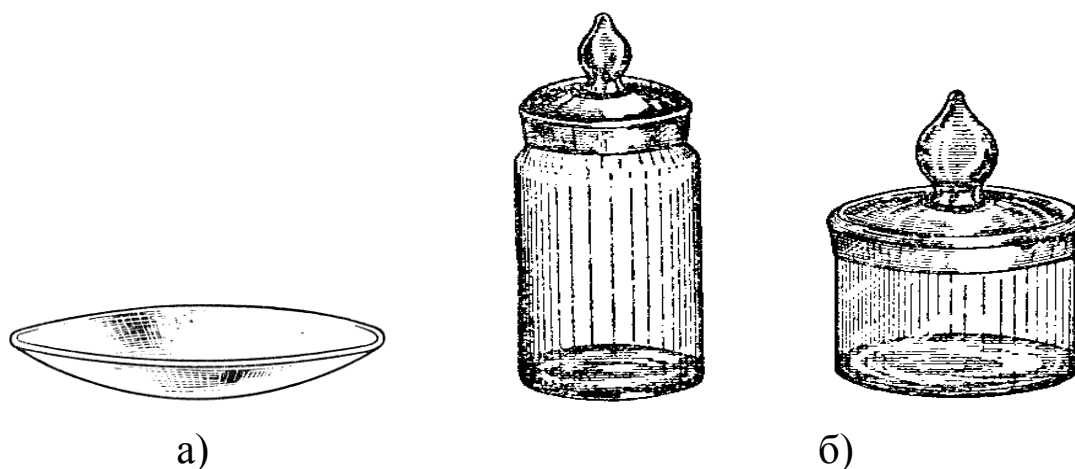


Рис. 38. Часовое стекло (а) и бюксы (б)

В случаях, когда осаждаемую форму не требуется прокаливать при высокой температуре, для фильтрования удобно использовать *стеклянные тигли и воронки с фильтрующими пластинами* из спеченного стеклянного порошка – так называемыми *фильтрами Шотта* (рис. 39). Эти фильтры различаются по пористости (Приложение Б, табл. Б.6).

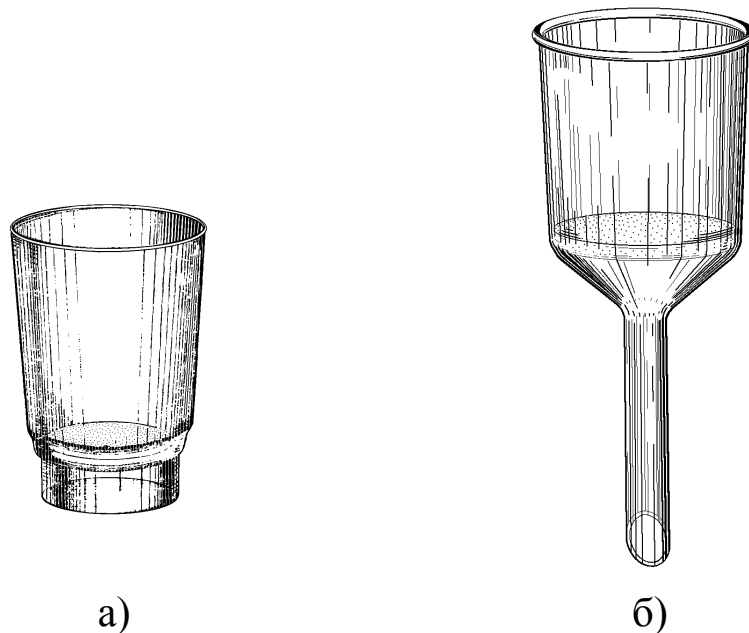
Промывание осадков на фильтре осуществляют с помощью *промывалок*, представляющих собой колбы с двумя изогнутыми под определенным углом стеклянными трубками (рис. 40) или пластиковые емкости с одиночной изогнутой пластиковой трубкой. Промывалки позволяют аккуратно направлять тонкую струю промывающей жидкости на осадок или стенки фильтра, избегая разбрызгивания и потери анализируемого вещества.

Для высушивания и термической обработки лабораторной посуды, реактивов и материалов, в том числе фильтров с осад-

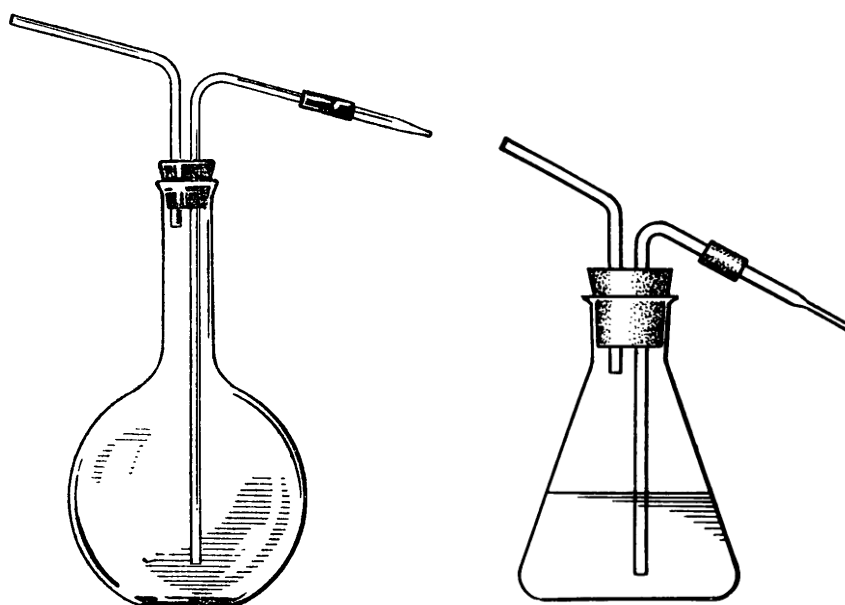
## ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

---

ками, используют лабораторные *сушильные шкафы*, позволяющие регулировать температуру нагревания (рис. 41). Для обработки веществ при высоких температурах (*прокаливания, сплавления*) применяют *муфельные печи* (рис. 42).



**Рис. 39.** Тигель (а) и воронка (б) с фильтрами Шотта



**Рис. 40.** Промывалки

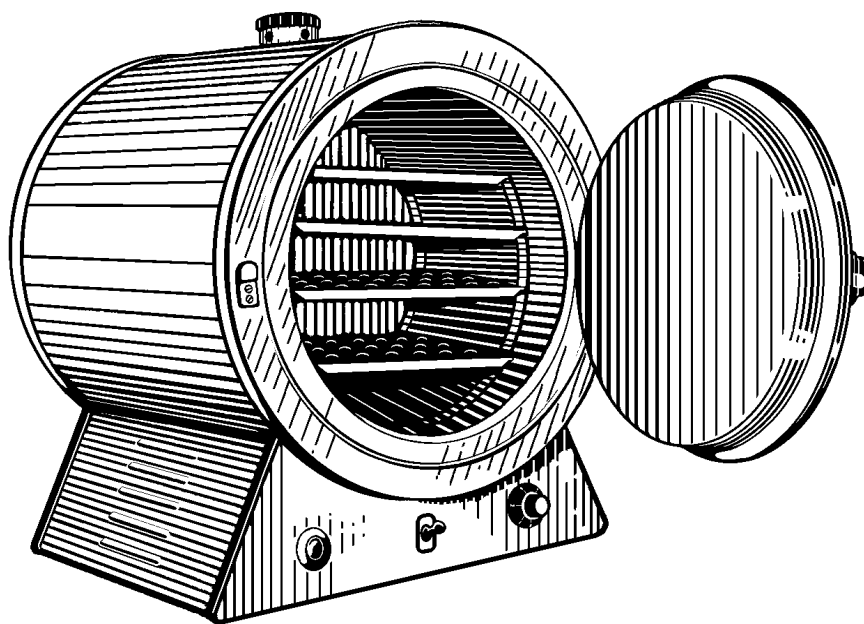


Рис. 41. Шкаф сушильный

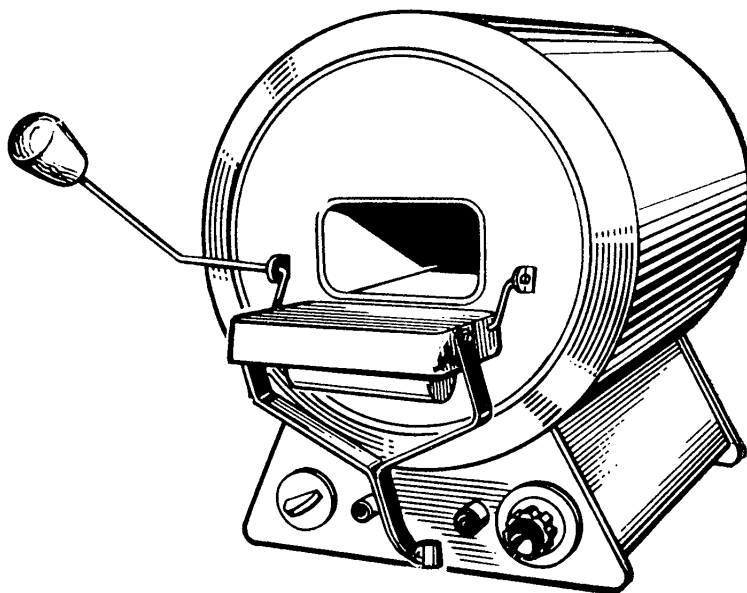


Рис. 42. Печь муфельная

Сжигание (*озоление*) бумажных фильтров с осадками и последующее их прокаливание производят обычно в *фарфоровых тиглях* (рис. 43, а), которые затем охлаждают в *эксикаторах*

(рис. 43, б). Последние представляют собой стеклянные емкости с шлифованной крышкой, в нижней части которых размещают водопоглощающие вещества, а в верхней располагается фарфоровая вставка с отверстиями для тиглей.

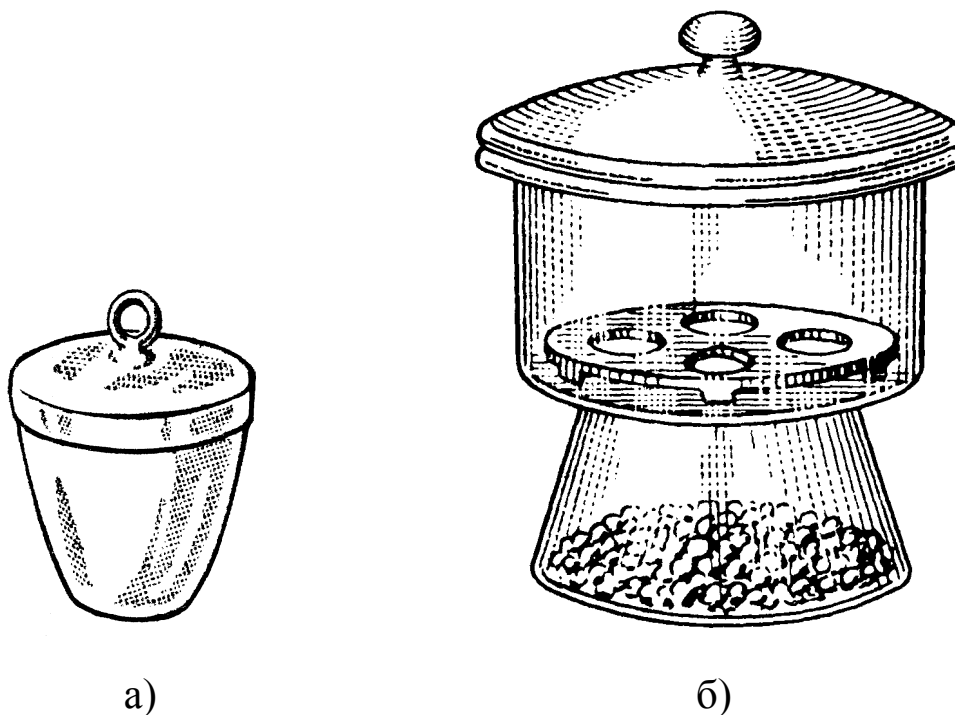


Рис. 43. Тигель фарфоровый (а) и эксикатор (б)

### 8.3. Этапы гравиметрического анализа

Начальными операциями гравиметрического анализа методом осаждения являются *отбор пробы* и ее *растворение*. Для этого используют приемы, описанные выше (п. п. 2.3.1 и 2.3.2).

С целью обеспечения оптимальных условий *осаждения* анализатора может потребоваться предварительная *подготовка анализируемого раствора*.

Осаждаемая форма отделяется *фильтрованием*, *промывается* на фильтре и *переводится в гравиметрическую форму*.

Затем производится *взвешивание гравиметрической формы* и *расчет результатов анализа*.

### 8.3.1. Взятие навески

Процедуру отбора и взвешивания порции анализируемого вещества называют *взятием навески*.

Требуемую массу навески вычисляют, исходя из предполагаемого содержания анализируемого компонента и желаемой массы гравиметрической формы:

$$m_{\text{н}} = \frac{F \cdot m(\text{В}) \cdot 100\%}{\omega(\text{А})}, \quad (63)$$

где  $F$  – гравиметрический фактор (см. п. п. 8.3.7),  $m(\text{В})$  – масса гравиметрической формы,  $\omega(\text{А})$  – предполагаемая массовая доля аналита в образце.

Слишком большие навески требуют значительных усилий и затрат времени для фильтрования и промывания осаждаемой формы. С другой стороны, чем меньше навеска, тем меньше точность конечного результата анализа. Масса гравиметрической формы должна быть не менее 0,1 г, в этом случае относительная погрешность взвешивания не будет превышать 0,1%. Поэтому минимальная масса навески  $m_{\text{н}, \text{min}}$  составляет

$$m_{\text{н}, \text{min}} = \frac{F \cdot 0,1 \text{ г} \cdot 100\%}{\omega(\text{А})} = 10 \cdot \frac{F}{\omega(\text{А})}. \quad (64)$$

При расчете навески обычно принимают, что оптимальная масса гравиметрической формы равна 0,5 г. Если осаждаемая форма имеет аморфную структуру, то величину  $m(\text{В})$  уменьшают до 0,1...0,2 г, чтобы снизить трудоемкость операций фильтрования и промывания.

### 8.3.2. Подготовка анализируемого раствора

После взятия навески ее растворяют. Предварительная обработка раствора заключается в изменении температуры, концентрации аналита и  $pH$  среды до значений, при которых достигается наиболее полное осаждение и осаждаемая форма имеет структуру, удобную для фильтрования.



Иногда возникает необходимость отделить мешающие компоненты или маскировать их добавлением соответствующих реагентов.

Указанные меры позволяют повысить селективность осаждения и уменьшить загрязненность осаждаемой формы примесями.

### 8.3.3. Осаждение

Осаждение является самой важной операцией гравиметрического анализа, так как в наибольшей степени влияет на общую величину погрешности определения.

Для осаждения определяемого компонента используют неорганические или органические реактивы, связывающие его в малорастворимые соединения.

Большинство *неорганических осадителей* не отличаются высокой селективностью и являются, по сути, групповыми реагентами. В табл. Б.7 (Приложение Б) приведены примеры неорганических реактивов-осадителей и соответствующих осаждаемых и гравиметрических форм.

*Органические осадители* (см. Приложение Б, табл. Б.8) более интересны с точки зрения селективности и качества получаемых осадков. Используется два типа таких осадителей – *комплексобразующие* и *солеобразующие*.

В частности, для определения катионов металлов обычно используют органические соединения, образующие с ними малорастворимые хелатные комплексы. Хелатообразователи могут быть высокоселективными реагентами или групповыми. Дополнительным средством влияния на их селективность, как показано в главе 5 (п. 5.4), является регулирование *pH* анализируемого раствора.

Для анализа ряда катионов и анионов применяют *солеобразующие органические осадители*. Это вещества, диссоциирующие в растворе с образованием массивных ионов, способных соединяться с ионами аналита в малорастворимые ассоциаты.

Органические гравиметрические формы, получаемые высушиванием (но не прокаливанием до разложения) осадков, ха-

рактически характеризуются большей молекулярной массой и, соответственно, более низкими значениями гравиметрического фактора, чем неорганические. Это повышает точность анализа.

***Требования к осаждаемой форме:***

- 1) достаточно *низкая растворимость*;
- 2) хорошая *фильтруемость*;
- 3) *низкая загрязненность* примесями и *хорошая промываемость*.

Выполнение первого требования обеспечивает полноту осаждения и позволяет пренебречь потерями анализа при промывании осадка. Второе необходимо, чтобы фильтрование, в том числе промывание осадка на фильтре, происходило с приемлемой скоростью. От выполнения третьего пункта непосредственно зависит величина погрешности определения.

Оптимальной является крупнокристаллическая структура осадков, позволяющая проводить фильтрование с максимальной скоростью. Кроме того, такие осадки меньше загрязнены примесями и не требуют длительного многократного промывания. Средний размер кристаллических частиц, образующихся при осаждении, в первом приближении обратно пропорционален величине относительного пересыщения раствора осаждаемым веществом (*отношение фон Веймарна*)

$$\delta S = \frac{Q - S}{S}, \quad (65)$$

где  $\delta S$  – относительное пересыщение;  $Q$  – начальная концентрация компонента, образующего осадок;  $S$  – концентрация данного компонента в насыщенном растворе образующегося малорастворимого вещества.

Зависимость (65) обусловлена тем, что при малых пересыщениях возникает меньшее число центров кристаллизации (кристаллических зародышей), чем при больших пересыщениях. Поэтому при одинаковой массе выделяющегося осадка дальнейшая кристаллизация приводит к образованию в первом случае относительно малого числа крупных кристаллов, а во втором – большого числа мелких кристаллов.

## ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

---

Таким образом, для получения оптимальной структуры осаждаемой формы нужно стремиться проводить осаждение при минимальном относительном пересыщении.

Основными приемами, позволяющими получить осадок оптимальной структуры, являются:

- *использование разбавленных растворов* аналита и осадителя (для понижения величины  $Q$ );
- *постепенное добавление осадителя* небольшими порциями при интенсивном помешивании (для предотвращения значительного повышения  $\delta S$ );
- *предварительное нагревание реагирующих растворов* (для увеличения величины  $S$ );
- *регулирование кислотности среды* анализируемого раствора (для увеличения величины  $S$ );
- *осаждение из гомогенного раствора*, содержащего медленно диссоциирующий реагент;
- *старение полученного осадка* путем нагревания в течение длительного времени (для растворения и перекристаллизации мелких частиц).

Если растворимость осаждаемой формы очень мала, то образование кристаллического осадка может оказаться практически невозможным. В этом случае получают мелкодисперсные осадки аморфной структуры, для которых фильтрование и промывание являются весьма трудоемкими операциями.

Для более полного выделения осаждаемой формы используют осадитель в количестве 110...200% от стехиометрического (то есть с 10...100%-ным избытком), но для этого требуется знать приблизительное содержание аналита. Иногда большой избыток нежелателен из-за процессов, уменьшающих полноту осаждения (образование комплексов, двойных или кислых солей, коллоидных и других более растворимых форм аналита).

После добавления всего объема реактива **необходимо контролировать полноту осаждения**, добавляя к отстоявшемуся прозрачному раствору над осадком несколько капель раствора осадителя.

### 8.3.4. Фильтрация и промывание

В зависимости от того, какой дальнейшей термической обработке будет подвергаться осаждаемая форма, фильтрацию производят либо через стеклянную воронку с бумажным фильтром, либо через стеклянный тигель с фильтром Шотта (см. рис. 39).

Фильтр должен быть соответствующей плотности (пористости), чтобы обеспечить максимальную скорость фильтрации, но при этом не допустить прохождения в фильтрат мелких частиц осадка. Во избежание разбрызгивания раствор с осадком переливают в воронку по стеклянной палочке. Для полноты переноса осадка на фильтр обмывают сосуд, в котором проводилось осаждение, промывной жидкостью с помощью промывалки (см. рис. 40). Затем осадок промывают на фильтре для удаления растворимых примесей.

Промывать дистиллированной водой допустимо лишь в тех редких случаях, когда растворимость осадка очень мала, и его потерей с фильтратом можно пренебречь. Эту потерю можно рассчитать с помощью соотношения (60).

#### **Пример 1.**

*Оценить потерю осадка  $BaSO_4$  при его промывании дистиллированной водой объемом 200 мл.*

*Ответ.*

$$M(BaSO_4) = 137,327 + 32,065 + 4 \cdot 15,9994 = 233,3896 \text{ г/моль.}$$

Из (60) следует, что в чистой воде  $S(BaSO_4) = \sqrt{IP(BaSO_4)}$ ,

$$\begin{aligned} \text{поэтому } \Delta m(BaSO_4) &= S(BaSO_4) \cdot M(BaSO_4) \cdot V(H_2O) = \\ &= 233,3896 \cdot 0,2 \cdot \sqrt{1,07 \cdot 10^{-10}} = 4,83 \cdot 10^{-4} \text{ г.} \end{aligned}$$

При общей массе осадка 0,5 г относительная потеря составит

$$\delta m(BaSO_4) = \frac{4,83 \cdot 10^{-4}}{0,5} \cdot 100 = 0,0966 \approx 0,1 \%$$

Обычно в качестве промывной жидкости используют насыщенный раствор осаждаемой формы или раствор электролита с общим для осаждаемого иона противоионом. В последнем случае достигается значительное снижение концентрации определяемого иона в промывной жидкости, согласно выражению для произведения растворимости (59).

### **Пример 2.**

Оценить потерю осадка  $BaSO_4$  при его промывании 0,01М раствором  $H_2SO_4$  объемом 200 мл.

Ответ.

Из (59) следует, что

$$c(BaSO_4) = [Ba^{2+}] = \frac{PP(BaSO_4)}{[SO_4^{2-}]} = \frac{PP(BaSO_4)}{c(H_2SO_4)}.$$

Тогда  $\Delta m(BaSO_4) = c(BaSO_4) \cdot M(BaSO_4) \cdot V(p-pa) =$

$$= \frac{1,07 \cdot 10^{-10}}{0,01} \cdot 233,3896 \cdot 0,2 = 4,9945 \cdot 10^{-7} \approx 4,99 \cdot 10^{-7} \text{ г.}$$

При общей массе осадка 0,5 г относительная потеря составит

$$\delta m(BaSO_4) = \frac{4,9945 \cdot 10^{-7}}{0,5} \cdot 100 = 0,0000999 \approx 0,0001 \%.$$

Как правило, отфильтрованный и промытый осадок все равно содержит примеси компонентов, присутствовавших в исходном растворе вместе с аналитом. Это явление обычно называют *соосаждением*. Причинами соосаждения примесей являются:

- *окклюзия* – захват капель маточного раствора растущими кристаллами осаждаемой формы;
- *инклюзия* – встраивание посторонних ионов и молекул в кристаллическую решетку частиц осадка;
- *изоморфное замещение* – совместная кристаллизация (образование смешанных кристаллов) веществ, облада-

ющих сходной химической природой и близкими параметрами кристаллической структуры;

- *адсорбция* – удержание примесей на поверхности кристаллических или аморфных частиц осадка.

Уменьшить влияние соосаждения можно путем предварительного удаления или маскирования мешающих компонентов, регулирования *pH* среды, старения осадка. При необходимости применяют *переосаждение* – химическое растворение отфильтрованного осадка и повторное осаждение. В последнем случае концентрация примесных компонентов многократно снижается по сравнению с исходным раствором, и вновь получаемый осадок содержит значительно меньше загрязнений.

### 8.3.5. Подготовка гравиметрической формы

Как уже отмечалось выше, осаждаемая форма может иметь непостоянный состав или содержать летучие примеси (например, химически несвязанную воду). Поэтому промытый осадок подвергают термической обработке, **пока не будет получено соединение определенного стехиометрического состава.**

Если гравиметрическая форма совпадает по составу с осаждаемой формой или склонна к разложению при сильном нагревании, то осадок на фильтре Шотта высушивают при контролируемой или автоматически регулируемой температуре (50...250°C) в сушильном шкафу для удаления воды.

Иногда применяют высушивание без нагрева: после промывания влажного осадка органическими растворителями с низкой температурой кипения (этанол, диэтиловый эфир и др.) его выдерживают некоторое время на открытом воздухе или в эксикаторе с водопоглощающим веществом. В качестве поглотителей влаги используются обезвоженный  $\text{CaCl}_2$ , силикагель  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и др. вещества.

Если гравиметрическая форма является продуктом высокотемпературного разложения осаждаемой формы, то используют муфельные печи, в которых предварительно высушенный в сушильном шкафу осадок вместе с бумажным фильтром прокали-

вают при требуемой температуре (300...1100°C) в тигле из фарфора или других огнеупорных и химически устойчивых материалов (платина, оксид алюминия, кварц и др.). В результате бумажный фильтр сгорает практически без остатка (для этого применяются специальные беззольные фильтры из очищенной клетчатки, см. п. 8.2).

Однако сжигание фильтра с осадком допустимо, лишь когда продукты горения не влияют на состав и конечную массу гравиметрической формы. Например, в случае прокаливания фильтров с осадками галогенидов серебра будет происходить их частичное восстановление до металлического серебра.

### *Требования к гравиметрической форме:*

- 1) *стехиометричность* состава;
- 2) *устойчивость* и отсутствие взаимодействия с окружающей средой;
- 3) по возможности *малое значение гравиметрического фактора*.<sup>56</sup>

Первое требование означает, что гравиметрическая форма должна быть хорошо известным веществом и его состав должен достаточно строго соответствовать химической формуле. Соблюдение второго требования позволяет избежать изменения массы гравиметрической формы *до и во время* взвешивания. Третье требование связано с тем, что чем ниже гравиметрический фактор (и, соответственно, выше масса гравиметрической формы), тем меньше относительная погрешность взвешивания.

### **8.3.6. Взвешивание гравиметрической формы**

Термическую обработку гравиметрической формы продолжают **до достижения постоянной массы**.

Для этого тигель с осадком периодически вынимают из сушильного шкафа или муфельной печи, охлаждают в эксикаторе, взвешивают и снова нагревают – до тех пор, *пока результат взвешивания не перестанет изменяться*.

---

<sup>56</sup> Другими словами, массовая доля осаждаемого компонента в гравиметрической форме должна быть как можно более низкой.

### 8.3.7. Расчет результатов анализа

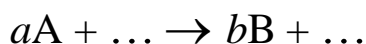
В основе расчетов результатов гравиметрии лежит прямая пропорциональность между массами аналита (А) и гравиметрической формы (В)

$$m(A) = F \cdot m(B), \quad (66)$$

где  $F$  – *гравиметрический фактор* (см. табл. 5). Последний определяется отношением соответствующих молярных масс

$$F = \frac{a \cdot M(A)}{b \cdot M(B)}, \quad (67)$$

где  $a$  и  $b$  – множители, устанавливающие эквивалентность аналита и гравиметрической формы. Фактически,  $a$  и  $b$  являются коэффициентами в суммарном уравнении процесса превращения аналита в гравиметрическую форму



(многоточием заменены второстепенные реагенты и продукты реакции).

#### **Пример 1.**

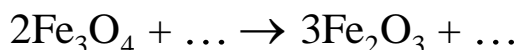
*Вычислить гравиметрический фактор для определения содержания  $Fe_3O_4$  в образце магнетита, если гравиметрической формой является  $Fe_2O_3$ .*

*Ответ.*

$$M(Fe_3O_4) = 3 \cdot 55,847 + 4 \cdot 15,9994 = 231,5386 \text{ г/моль,}$$

$$M(Fe_2O_3) = 2 \cdot 55,847 + 3 \cdot 15,9994 = 159,6922 \text{ г/моль.}$$

Из двух молей  $Fe_3O_4$  образуется три моля  $Fe_2O_3$ :



Следовательно,  $a = 2$ ,  $b = 3$ , отсюда

$$F = \frac{a \cdot M(Fe_3O_4)}{b \cdot M(Fe_2O_3)} = \frac{2 \cdot 231,5386}{3 \cdot 159,6922} = 0,9666037 \approx 0,96660.$$



### **Пример 2.**

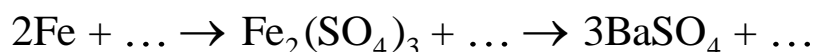
Вычислить гравиметрический фактор для косвенного определения содержания железа в сульфате железа (III), если гравиметрической формой является  $BaSO_4$ .

*Ответ.*

$$M(Fe) = 55,847 \text{ г/моль,}$$

$$M(BaSO_4) = 137,327 + 32,065 + 4 \cdot 15,9994 = 233,3896 \text{ г/моль.}$$

Из двух молей Fe образуется один моль  $Fe_2(SO_4)_3$ , из которого, в свою очередь, образуется три моля  $BaSO_4$ :



Следовательно,  $a = 2$ ,  $b = 3$ , отсюда

$$F = \frac{a \cdot M(Fe)}{b \cdot M(BaSO_4)} = \frac{2 \cdot 55,847}{3 \cdot 233,3896} = 0,1595244 \approx 0,15952.$$

## 8.4. Погрешность гравиметрического анализа

При анализе сложных по составу объектов с низким содержанием аналита погрешность может достигать нескольких процентов из-за потерь при операциях разделения и выделения. Высокая погрешность также может быть обусловлена недостаточной селективностью применяемых реагентов или трудностью удаления примесей из осаждаемой и гравиметрической форм.

Таким образом, **точность гравиметрического анализа** в значительной степени **определяется правильным выбором методики осаждения, выделения и разделения компонентов анализируемой пробы.**

Обычно погрешность гравиметрического анализа не превышает **0,1...0,2%**, а при оптимальных условиях может быть снижена до **0,005...0,01%** [5], что намного меньше погрешности титриметрического метода.

## Вопросы и задания для самоконтроля

1. В чем заключается сущность гравиметрического анализа?
2. Что называют “гравиметрической формой”? Какие требования к ней предъявляют?
3. Приведите определение понятия “осаждаемая форма”. Каким требованиям должна отвечать осаждаемая форма?
4. Объясните, почему гравиметрическая и осаждаемая формы определяемого компонента не всегда совпадают. Приведите примеры, используя табл. 5.
5. Перечислите и охарактеризуйте известные вам основные и специальные методы гравиметрического анализа.
6. Каковы достоинства и недостатки гравиметрического анализа?
7. Что является основным инструментом в гравиметрическом анализе?
8. Что такое взвешивание?
9. Для чего в лабораторной практике используют технические, теххимические и аналитические весы? Какова точность взвешивания на таких весах?
10. Что представляет собой аналитический разновес? Для весов какого типа он предназначен?
11. Перечислите и охарактеризуйте основные метрологические характеристики аналитических весов.
12. Приведите известные вам правила эксплуатации аналитических весов.
13. Перечислите факторы, которые необходимо учитывать при взвешивании.
14. Какие принадлежности используются для помещения на чашку весов различных веществ, и от каких свойств взвешиваемого вещества зависит их выбор?

## ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

---

15. Для чего предназначены стеклянные воронки с бумажными фильтрами?
16. Перечислите и охарактеризуйте марки производимых в РФ бумажных фильтров, используя таблицу Б.5 Приложения Б.
17. Что подразумевают под “зольностью” бумажных фильтров? Какие фильтры называют беззольными?
18. Что представляют собой фильтры Шотта, и в каких случаях их используют для гравиметрического анализа?
19. Что такое промывалки, для чего они предназначены?
20. Для каких целей в гравиметрии используют сушильные шкафы и муфельные печи?
21. Что представляют собой фарфоровые тигли? На каком этапе гравиметрического анализа их используют?
22. Что представляет собой эксикатор? Каково его назначение в гравиметрии?
23. Перечислите основные этапы гравиметрического анализа.
24. Что означает термин “взятие навески”?
25. От чего зависит требуемая масса навески анализируемого вещества и как ее рассчитать? Какова минимальная масса навески?
26. Рассчитайте минимальную массу навески, если масса гравиметрической формы должна быть не менее 0,1 г, массовая доля компонента в исследуемом образце составляет 1%, гравиметрический фактор равен 0,9700.
27. Для чего нужна предварительная подготовка анализируемого раствора для гравиметрии? В чем она заключается?

28. Приведите примеры неорганических реактивов – осадителей и соответствующих осаждаемых и гравиметрических форм, используя таблицу Б.7 Приложения Б.
29. Какие типы органических осадителей вам известны? Каковы их преимущества перед неорганическими осадителями.
30. Используя таблицу Б.8 Приложения Б, приведите примеры органических реактивов-осадителей для определения катионов  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ . Укажите соответствующие гравиметрические формы.
31. Используя таблицу Б.8 Приложения Б, приведите примеры органических реагентов – осадителей для определения анионов.
32. Каким образом можно проконтролировать полноту осаждения в гравиметрии?
33. Перечислите основные приемы, позволяющие получить осадок оптимальной для анализа структуры.
34. Опишите процедуры фильтрования и промывания осадка. Чем определяется выбор фильтра?
35. Оцените потерю (абсолютную и относительную) осадка  $AgCl$  с первоначальной массой 0,5 г при его промывании дистиллированной водой объемом 250 мл.
36. Оцените (абсолютную и относительную) потерю осадка  $AgCl$  с первоначальной массой 0,5 г при его промывании 0,01 М раствором соляной кислоты объемом 250 мл.
37. Что такое соосаждение, каковы его причины? Как можно уменьшить его влияние на результат гравиметрического анализа?
38. В чем заключается подготовка гравиметрической формы, и от каких факторов она зависит?

## ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

---

39. Каким образом осуществляют взвешивание гравиметрической формы, и что является критерием его завершения?
40. Вычислите гравиметрический фактор для определения содержания алюминия в образце глинозема, если гравиметрической формой является  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
41. Вычислите гравиметрический фактор для определения содержания парамолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  в техническом реактиве, если гравиметрической формой является фосфоромолибдат аммония  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ .
42. Какие факторы влияют на величину погрешности гравиметрического анализа? Какие меры можно предпринять для повышения точности результата?
43. \* Навеску алюминиевого сплава массой 0,1425 г растворили в мерной колбе вместимостью 200 мл. Из 20,00 мл этого раствора получили осадок гидроксихинолината алюминия  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$  массой 0,2012 г. Вычислите массовую долю алюминия в сплаве. (*Ответ: 82,92%*).
44. \* Рассчитайте объём магниезальной смеси<sup>57</sup> (массовая доля хлорида магния 2,53%, плотность 1,004 г/мл), необходимой для осаждения фосфора в форме фосфата магния-аммония  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , если осадитель следует взять в *полторакратном избытке*. Анализируемый раствор приготовлен из навески массой 5,1379 г (массовая доля оксида фосфора (V) в образце  $\approx 23\%$ ). (*Ответ:  $\approx 94$  мл*).
45. \* Какой объём раствора с массовой долей оксалата аммония 4% ( $d = 1,024$  г/мл) потребуется для осаждения катионов кальция массой 0,2 г при *полторакратном избытке* осадителя? (*Ответ: 23,2 мл*).

---

<sup>57</sup> Раствор осадителя, содержащий хлорид магния, хлорид аммония и аммиак.

46. \* Вычислите число молекул ( $n$ ) воды в кристаллогидрате хлорида магния, если из его навески массой 0,5019 г получено 0,2746 г гравиметрической формы  $Mg_2P_2O_7$ . Оцените относительную погрешность определения. (Ответ:  $n = 6$ ,  $\delta = 0,077\%$ ).
47. \*\* При определении щелочных металлов из образца почвы массой 1,2663 г выделили смесь хлоридов натрия и калия массой 0,1514 г. После термической обработки этой смеси серной кислотой получили сульфаты натрия и калия общей массой 0,1817 г. Вычислите массовые доли оксидов  $Na_2O$  и  $K_2O$  в образце. (Ответ: 4,28%; 2,45%).
48. \*\* Навеску инсектицида массой 1,5723 г, состоящего из гексахлорана  $C_6H_6Cl_6$  и ДДТ  $C_{14}H_9Cl_5$ , сожгли в токе кислорода до  $CO_2$ ,  $H_2O$  и  $Cl_2$ . Из поглотительного раствора<sup>58</sup> получили осадок  $AgCl$  массой 0,7161 г. Вычислите массовые доли гексахлорана и ДДТ в исследуемом образце. (Ответ: 57,79%; 42,21%).

---

<sup>58</sup> Раствор гидроксида натрия с добавлением пероксида водорода.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев В. Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. 504 с.
2. Васильев В. П. Аналитическая химия. М.: Дрофа, 2003.  
Кн.1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. 368 с.
3. Васильев В. П., Морозова Р. П., Кочергина Л. А. Аналитическая химия. Лабораторный практикум. М.: Дрофа, 2004. 416 с.
4. Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ. М.: Химия, 1973. 717 с.
5. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3 кн. М.: Химия, 1976.  
Кн. 1. Теоретические основы. Качественный анализ. 472 с.  
Кн. 2. Теоретические основы. Количественный анализ. 480 с.
6. Кристиан Г. Аналитическая химия. В 2 томах. Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.  
Т. 1. 623 с.  
Т. 2. 504 с.
7. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
8. Основы аналитической химии. В 2-х кн. / Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высшая школа, 2004.  
Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения. 361 с.  
Кн. 2. Методы химического анализа. 503 с.
9. Перегончая О. В., Соколова С. А. Аналитическая химия. Инструментальные методы анализа: Учебное пособие. Воронеж: ФГБОУ ВПО ВГАУ, 2013. 122 с.
10. Практикум по аналитической химии. Титриметрический анализ: учебное пособие / Котов В. В., Шапошник А. В., Науменко Л. Ф. и др. Воронеж: ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ, 2012. 172 с.

11. Систематические и случайные погрешности химического анализа / Под ред. М. С. Черновьянц. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2004. 157 с.
12. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2 томах. Пер. с англ. М.: Мир, 1979.  
Т. 1. 479 с.
13. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. М.: Высшая школа, 2003.  
Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. 615 с.  
Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. 559 с.
14. Цитович И. К. Курс аналитической химии. СПб.: Лань, 2004. 496 с.



## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение А. Построение теоретической кривой кисотно-основного титрования

Точный расчет кривой титрования, помимо знания концентраций титранта и аналита, требует детального рассмотрения химических равновесий в растворе и учета влияния состава раствора на активности компонентов. Такой подход приводит к системам нелинейных уравнений, как правило, допускающим только приближенное решение численными методами.

Тем не менее, в большинстве случаев расчет можно упростить без существенной потери точности с помощью некоторых допущений. В частности, можно заменить активности ионов их концентрациями и пренебречь ассоциацией ионов сильных электролитов.

В качестве примера рассмотрим расчет кривой титрования *сильной кислоты* (для определенности примем, что это 0,1 н. HCl объемом 100,0 мл) *сильным основанием* (0,1 н. NaOH) при комнатной температуре. Для простоты расчета допустим, что объем раствора в ходе титрования не изменяется.

При построении кривой титрования упрощенным способом ее обычно разбивают на четыре характерных участка:

- в начале титрования (исходный раствор),
- от начала титрования до ТЭ,
- в ТЭ,
- от ТЭ до конца титрования.

#### 1. Расчет $pH$ исходного раствора

Соляная кислота (точнее, хлороводород) в водном растворе диссоциирована практически полностью. Поэтому

$$\begin{aligned} [H^+] &\approx c_n(\text{HCl}) = 10^{-1} \text{ моль/л,} \\ pH &= -\lg[H^+] \approx -\lg 10^{-1} = 1. \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

## 2. Расчет $pH$ титруемого раствора до ТЭ

При добавлении щелочи к титруемому раствору концентрация  $H^+$  будет соответствовать концентрации неоттитрованной кислоты. Количество вещества остатка аналита равно

$$V_{a, \text{ост}} = c_{\text{на}} V_a - c_{\text{нт}} V_T,$$

следовательно, 
$$[H^+] \approx \frac{V_{a, \text{ост}}}{V_a} = \frac{c_{\text{на}} V_a - c_{\text{нт}} V_T}{V_a},$$

где  $c_{\text{на}} = c_{\text{H}}(\text{HCl})$  – нормальность аналита;  $V_a = V(\text{HCl})$  – объем аликвотной части соляной кислоты;  $c_{\text{нт}} = c_{\text{H}}(\text{NaOH})$  – нормальность титранта;  $V_T = V(\text{NaOH})$  – объем добавленного титранта.

Поскольку исходные концентрации аналита и титранта одинаковы ( $c_{\text{на}} = c_{\text{нт}}$ ), то

$$[H^+] \approx c_{\text{на}} \cdot \left( \frac{V_a - V_T}{V_a} \right) = c_{\text{на}} \left( 1 - \frac{V_T}{V_a} \right),$$

$$pH \approx -\lg \left( c_{\text{на}} \left( 1 - \frac{V_T}{V_a} \right) \right) = -\lg c_{\text{на}} - \lg \left( 1 - \frac{V_T}{V_a} \right). \quad (\text{A.2})$$

## 3. Расчет $pH$ титруемого раствора в ТЭ

ТЭ расположена при  $V_T = V_a = 100$  мл, так как  $c_{\text{на}} = c_{\text{нт}}$ .

В этой точке кислота полностью нейтрализована и превращена в соответствующую соль, поэтому  $pH$  раствора определяется процессом гидролиза этой соли. Поскольку соль образована сильной кислотой и сильным основанием, то реакция среды должна быть нейтральной, то есть

$$[H^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

$$pH = -\lg 10^{-7} = 7. \quad (\text{A.3})$$

## 4. Расчет $pH$ титруемого раствора после ТЭ

При дальнейшем титровании в растворе накапливаются гидроксид-ионы в количестве, эквивалентном количеству добавленной после ТЭ щелочи.

Избыток титранта составляет

$$V_{\text{т, изб}} = c_{\text{нт}} V_{\text{т}} - c_{\text{на}} V_{\text{а}},$$

ПОЭТОМУ 
$$[\text{OH}^-] \approx \frac{c_{\text{нт}} V_{\text{т}} - c_{\text{на}} V_{\text{а}}}{V_{\text{а}}} = c_{\text{нт}} \left( \frac{V_{\text{т}} - V_{\text{а}}}{V_{\text{а}}} \right),$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \approx \frac{K_w}{c_{\text{нт}}} \left( \frac{V_{\text{а}}}{V_{\text{т}} - V_{\text{а}}} \right),$$

$$pH \approx -\lg \left( \frac{K_w}{c_{\text{нт}}} \left( \frac{V_{\text{а}}}{V_{\text{т}} - V_{\text{а}}} \right) \right) = -\lg K_w + \lg c_{\text{нт}} + \lg \left( \frac{V_{\text{т}}}{V_{\text{а}}} - 1 \right). \quad (\text{A.4})$$

Результаты вычислений для некоторых моментов титрования приведены в табл. А.1. Полностью рассчитанная кривая титрования показана на рис. А.1 (по оси абсцисс – степень оттитрованности  $f\% = V_{\text{т}}/V_{\text{э}} \cdot 100$ ).

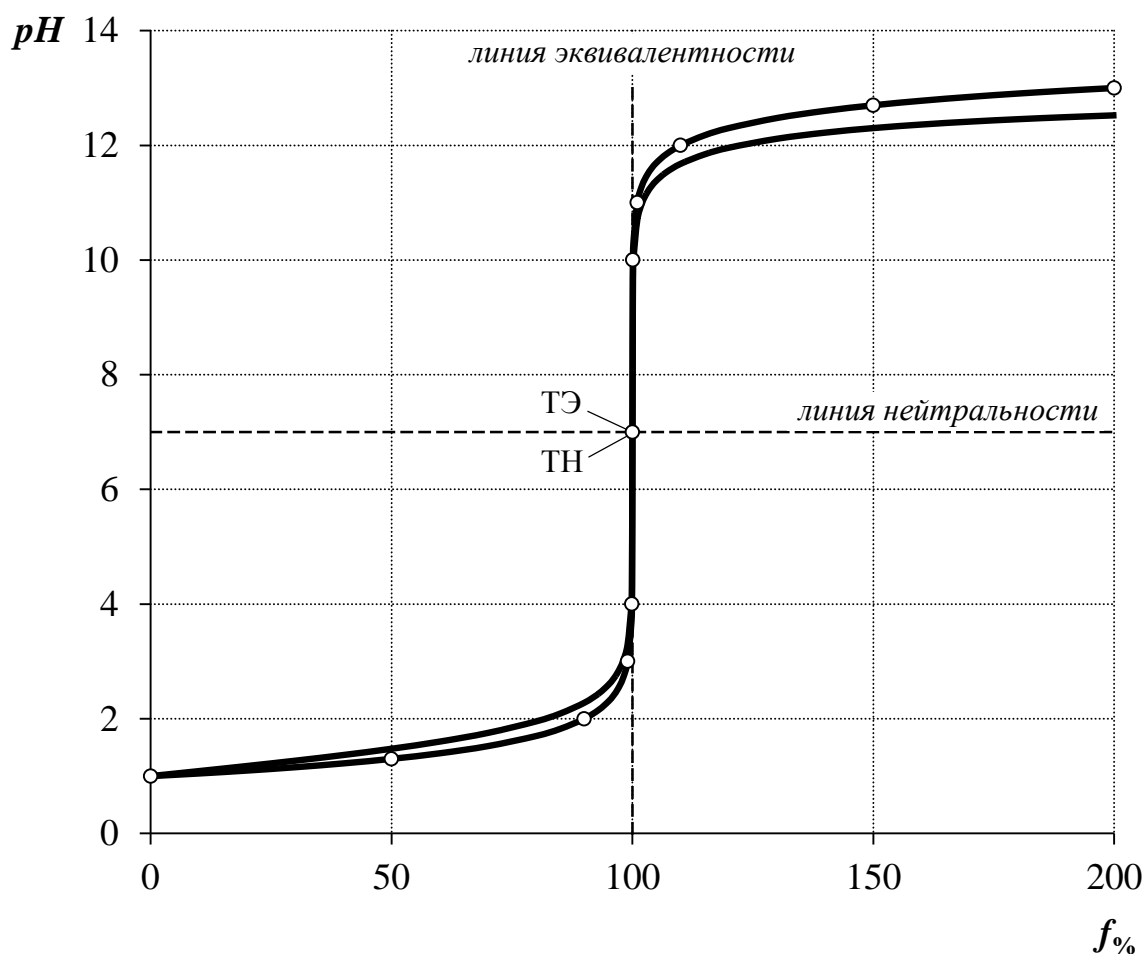
**Таблица А.1.** Изменение  $[\text{H}^+]$  и  $pH$  при титровании 100,0 мл 0,1 н. HCl раствором NaOH (0,1 н.)

№ п.п.	$V_{\text{т}}$ , мл	$f\%$	$[\text{H}^+]$ , моль/л	$pH$
1	0	0,0	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1,0
2	50	50,0	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,3
3	90	90,0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,0
4	99	99,0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,0
5	99,9	99,9	$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,0
6	100 ( $V_{\text{э}}$ )	100,0	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,0
7	100,1	100,1	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
8	101	101,0	$1,0 \cdot 10^{-11}$	11,0
9	110	110,0	$1,0 \cdot 10^{-12}$	12,0
10	150	150,0	$2,0 \cdot 10^{-13}$	12,7
11	200	200,0	$1,0 \cdot 10^{-13}$	13,0

Для учета изменения объема титруемого раствора концентрацию  $H^+$  следует умножить на  $\frac{V_a}{V_a + V_T}$ , тогда вместо выражений (А.2) и (А.4) получим соответственно:

$$pH \approx -\lg c_{\text{на}} - \lg \left( \frac{V_a - V_T}{V_a + V_T} \right), \quad (\text{А.2a})$$

$$pH \approx -\lg K_w + \lg c_{\text{нт}} + \lg \left( \frac{V_T - V_a}{V_a + V_T} \right). \quad (\text{А.4a})$$



**Рис. А.1.** Теоретическая кривая титрования сильной кислоты сильным основанием.

Светлыми кружками показаны данные табл. А.1. Пунктирная кривая – расчет с учетом изменения объема титруемого раствора

Приложение Б. Справочные таблицы

Таблица Б.1. Константы ( $K_d$ ) и показатели констант ( $pK_d$ ) диссоциации слабых электролитов (при 25°C)

Название	Формула	$K_d$	$pK_d$
Азотистая кислота	$\text{HNO}_2$	$5,13 \cdot 10^{-4}$	3,29
Вода	$\text{H}_2\text{O}$	$1,82 \cdot 10^{-16}$	15,74
Гидроксид аммония	$\text{NH}_4\text{OH}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Муравьиная кислота	$\text{HCOOH}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	3,75
Сернистая кислота	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$K_1 = 1,41 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$	1,85 7,20
Сероводородная кислота	$\text{H}_2\text{S}$	$K_1 = 1,02 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 2,51 \cdot 10^{-13}$	6,99 12,60
Ортоборная кислота	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$K_1 = 7,08 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,82 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1,58 \cdot 10^{-14}$	9,15 12,74 13,80
Ортофосфорная кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$K_1 = 7,59 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 4,79 \cdot 10^{-13}$	2,12 7,20 12,32
Угольная кислота	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$K_1 = 4,47 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,79 \cdot 10^{-11}$	6,35 10,32
Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Циановодородная (синильная) кислота	$\text{HCN}$	$5,01 \cdot 10^{-10}$	9,30
Щавелевая кислота	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 = 5,62 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5,37 \cdot 10^{-5}$	1,25 4,27

**Таблица Б.2.** Константы ( $K_s$ ) и логарифмы констант ( $\lg K_s$ ) устойчивости ЭДТА-комплексов

Катион металла	Формула комплекса	$K_s$	$\lg K_s$
$\text{Ag}^+$	$[\text{Ag}(\text{Edta})]^{3-}$	$2,04 \cdot 10^7$	7,31
	$[\text{Ag}(\text{HEdta})]^{2-}$	$2,88 \cdot 10^3$	3,46
$\text{Al}^{3+}$	$[\text{Al}(\text{Edta})]^-$	$3,16 \cdot 10^{16}$	16,5
	$[\text{Al}(\text{HEdta})]^0$	$2,5 \cdot 10^3$	3,4
$\text{Ba}^{2+}$	$[\text{Ba}(\text{Edta})]^{2-}$	$6,03 \cdot 10^7$	7,78
$\text{Bi}^{3+}$	$[\text{Bi}(\text{Edta})]^-$	$2,51 \cdot 10^{27}$	27,4
$\text{Ca}^{2+}$	$[\text{Ca}(\text{Edta})]^{2-}$	$3,89 \cdot 10^{10}$	10,59
	$[\text{Ca}(\text{HEdta})]^-$	$3,24 \cdot 10^3$	3,51
$\text{Cd}^{2+}$	$[\text{Cd}(\text{Edta})]^{2-}$	$2,88 \cdot 10^{16}$	16,46
	$[\text{Cd}(\text{HEdta})]^-$	$1,3 \cdot 10^9$	9,1
$\text{Co}^{2+}$	$[\text{Co}(\text{Edta})]^{2-}$	$2,04 \cdot 10^{16}$	16,31
	$[\text{Co}(\text{HEdta})]^-$	$1,41 \cdot 10^9$	9,15
$\text{Cr}^{3+}$	$[\text{Cr}(\text{Edta})]^-$	$2,51 \cdot 10^{23}$	23,40
$\text{Cu}^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{Edta})]^{2-}$	$6,31 \cdot 10^{18}$	18,80
	$[\text{Cu}(\text{HEdta})]^-$	$3,47 \cdot 10^{11}$	11,54
$\text{Fe}^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{Edta})]^{2-}$	$1,58 \cdot 10^{14}$	14,20
	$[\text{Fe}(\text{HEdta})]^-$	$7,24 \cdot 10^6$	6,86
$\text{Fe}^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{Edta})]^-$	$1,70 \cdot 10^{24}$	24,23
	$[\text{Fe}(\text{HEdta})]^0$	$3,89 \cdot 10^{14}$	14,59
$\text{Hg}^{2+}$	$[\text{Hg}(\text{Edta})]^{2-}$	$6,31 \cdot 10^{21}$	21,8
	$[\text{Hg}(\text{HEdta})]^-$	$3,98 \cdot 10^{14}$	14,6
$\text{K}^+$	$[\text{K}(\text{Edta})]^{3-}$	9,1	0,96
	$[\text{K}(\text{HEdta})]^{2-}$	0,49	-0,31

ПРИЛОЖЕНИЯ

Катион металла	Формула комплекса	$K_s$	$\lg K_s$
Li <sup>+</sup>	[Li( <i>Edta</i> )] <sup>3-</sup>	$7,08 \cdot 10^2$	2,85
	[Li( <i>HEdta</i> )] <sup>2-</sup>	7,2	0,86
Mg <sup>2+</sup>	[Mg( <i>Edta</i> )] <sup>2-</sup>	$1,32 \cdot 10^9$	9,12
	[Mg( <i>HEdta</i> )] <sup>-</sup>	$1,91 \cdot 10^2$	2,28
Mn <sup>2+</sup>	[Mn( <i>Edta</i> )] <sup>2-</sup>	$7,94 \cdot 10^{24}$	24,9
	[Mn( <i>HEdta</i> )] <sup>-</sup>	$7,9 \cdot 10^6$	6,9
Na <sup>+</sup>	[Na( <i>Edta</i> )] <sup>3-</sup>	61,7	1,79
	[Na( <i>HEdta</i> )] <sup>2-</sup>	3,1	0,49
Ni <sup>2+</sup>	[Ni( <i>Edta</i> )] <sup>2-</sup>	$4,17 \cdot 10^{18}$	18,62
	[Ni( <i>HEdta</i> )] <sup>-</sup>	$3,63 \cdot 10^{11}$	11,56
Pb <sup>2+</sup>	[Pb( <i>Edta</i> )] <sup>2-</sup>	$1,10 \cdot 10^{18}$	18,04
	[Pb( <i>HEdta</i> )] <sup>-</sup>	$4,07 \cdot 10^{10}$	10,61
Sr <sup>2+</sup>	[Sr( <i>Edta</i> )] <sup>2-</sup>	$6,31 \cdot 10^8$	8,80
	[Sr( <i>HEdta</i> )] <sup>-</sup>	$2,00 \cdot 10^2$	2,30
Sn <sup>2+</sup>	[Sn( <i>Edta</i> )] <sup>2-</sup>	$2,00 \cdot 10^{18}$	18,3
Th <sup>4+</sup>	[Th( <i>Edta</i> )] <sup>0</sup>	$2,00 \cdot 10^{25}$	25,3
Tl <sup>+</sup>	[Tl( <i>Edta</i> )] <sup>3-</sup>	$3,39 \cdot 10^6$	6,53
	[Tl( <i>HEdta</i> )] <sup>2-</sup>	$1,15 \cdot 10^2$	2,06
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	[UO <sub>2</sub> ( <i>Edta</i> )] <sup>2-</sup>	$2,51 \cdot 10^{10}$	10,4
	[UO <sub>2</sub> ( <i>HEdta</i> )] <sup>-</sup>	$2,09 \cdot 10^7$	7,32
VO <sup>2+</sup>	[VO( <i>Edta</i> )] <sup>2-</sup>	$1,00 \cdot 10^{18}$	18,0
	[VO( <i>HEdta</i> )] <sup>-</sup>	$2,51 \cdot 10^{11}$	11,4
Zn <sup>2+</sup>	[Zn( <i>Edta</i> )] <sup>2-</sup>	$1,82 \cdot 10^{16}$	16,26
	[Zn( <i>HEdta</i> )] <sup>-</sup>	$1,0 \cdot 10^9$	9,0
Zr <sup>4+</sup>	[Zr( <i>Edta</i> )] <sup>0</sup>	$3,16 \cdot 10^{29}$	29,5

**Таблица Б.3.** Стандартные редокс-потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем

Редокс-пара	Уравнение реакции	$E^\circ$ , В
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	+1,74
$\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,09
$\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2$	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
$\text{I}_3^- / 3\text{I}^-$	$\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,55
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,35
$\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	+0,09
<b><math>2\text{H}^+ / \text{H}_2</math></b>	<b><math>2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2</math></b>	<b><math>\pm 0,00</math></b>
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,47
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
$\text{Li}^+ / \text{Li}$	$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,04



**Таблица Б.4.** Произведение растворимости (ПР) и его показатель ( $p\text{ПР} = -\lg \text{ПР}$ ) для малорастворимых веществ

Формула	ПР	$p\text{ПР}$	Формула	ПР	$p\text{ПР}$
AgBr	$5,25 \cdot 10^{-13}$	12,28	CuI	$1,10 \cdot 10^{-12}$	11,96
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	9,75	Cu(OH) <sub>2</sub>	$8,32 \cdot 10^{-20}$	19,08
AgI	$8,32 \cdot 10^{-17}$	16,08	CuS	$6,31 \cdot 10^{-36}$	35,20
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$8,13 \cdot 10^{-12}$	11,09	FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,0 \cdot 10^{-7}$	6,7
Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$3,47 \cdot 10^{-11}$	10,46	Fe(OH) <sub>2</sub>	$7,08 \cdot 10^{-16}$	15,15
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,12 \cdot 10^{-12}$	11,95	Fe(OH) <sub>3</sub>	$6,31 \cdot 10^{-38}$	37,2
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$1,29 \cdot 10^{-20}$	19,89	MgCO <sub>3</sub>	$2,14 \cdot 10^{-5}$	4,67
Ag <sub>2</sub> S	$6,31 \cdot 10^{-50}$	49,2	Mg(OH) <sub>2</sub>	$6,03 \cdot 10^{-10}$	9,22
AgSCN	$1,07 \cdot 10^{-12}$	11,97	MnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$5,0 \cdot 10^{-6}$	5,3
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,58 \cdot 10^{-5}$	4,80	MnCO <sub>3</sub>	$1,82 \cdot 10^{-11}$	10,74
BaCO <sub>3</sub>	$3,98 \cdot 10^{-10}$	9,40	MnS	$2,51 \cdot 10^{-10}$	9,60
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1,10 \cdot 10^{-7}$	6,96	NiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$4,0 \cdot 10^{-10}$	9,4
BaCrO <sub>4</sub>	$1,17 \cdot 10^{-10}$	9,93	Ni(OH) <sub>2</sub>	$1,29 \cdot 10^{-15}$	14,89
Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$6,03 \cdot 10^{-39}$	38,22	NiS	$3,16 \cdot 10^{-19}$	18,50
BaSO <sub>4</sub>	$1,07 \cdot 10^{-10}$	9,97	PbCO <sub>3</sub>	$7,41 \cdot 10^{-14}$	13,13
CaCO <sub>3</sub>	$3,80 \cdot 10^{-9}$	8,42	PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$4,79 \cdot 10^{-10}$	9,32
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,29 \cdot 10^{-9}$	8,64	Pb(OH) <sub>2</sub>	$4,68 \cdot 10^{-16}$	15,33
CaCrO <sub>4</sub>	$7,08 \cdot 10^{-4}$	3,15	PbI <sub>2</sub>	$1,05 \cdot 10^{-9}$	8,98
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2,00 \cdot 10^{-29}$	28,70	PbS	$2,51 \cdot 10^{-27}$	26,60
CaSO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,6	PbSO <sub>4</sub>	$1,58 \cdot 10^{-8}$	7,80
CoCO <sub>3</sub>	$1,05 \cdot 10^{-10}$	9,98	ZnCO <sub>3</sub>	$1,45 \cdot 10^{-11}$	10,84
CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,2	ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,75 \cdot 10^{-8}$	7,56
Co(OH) <sub>2</sub>	$1,58 \cdot 10^{-15}$	14,80	Zn(OH) <sub>2</sub>	$1,38 \cdot 10^{-17}$	16,86
CoS	$3,98 \cdot 10^{-21}$	20,40	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$9,12 \cdot 10^{-33}$	32,04
Cr(OH) <sub>3</sub>	$6,31 \cdot 10^{-31}$	30,20	ZnS	$1,58 \cdot 10^{-24}$	23,80

Таблица Б.5. Лабораторные бумажные фильтры

Марка	Свойства	Применение
Черная лента	Рыхлый крупнопористый, очень высокая скорость фильтрации	Общелабораторные цели (работы, не связанные с последующим гравиметрическим анализом). Быстрая фильтрация хлопьевидных и грубых осадков
Желтая лента	Крупнопористый, высокая скорость фильтрации, низкое содержание жиров	Анализ масло- и жиропродуктов. Быстрая фильтрация крупнодисперсных осадков
Красная лента	Крупнопористый, высокая скорость фильтрации	Общелабораторные цели, качественный и гравиметрический анализ. Быстрая фильтрация творожистых и крупнокристаллических осадков
Белая лента	Среднепористый, средняя скорость фильтрации	Общелабораторные цели, качественный и гравиметрический анализ. Фильтрация крупно- и среднезернистых осадков
Синяя лента	Мелкопористый, плотная, низкая скорость фильтрации	Качественный и гравиметрический анализ. Фильтрация мелкокристаллических осадков
Зеленая лента	Тонкопористый, плотная, очень низкая скорость фильтрации	Гравиметрический анализ. Фильтрация мелкодисперсных осадков
Фиолетовая лента	Микропористый, очень низкая скорость фильтрации	Гравиметрический анализ. Фильтрация особо мелкодисперсных осадков

Таблица Б.6. Стекланные пористые фильтры

Класс (номер)	Обозначение по стандарту		Размеры пор, мкм	Применение
	ISO 4793	ASTM <sup>59</sup>		
S00	P 500	–	250...500	Грубый фильтр. Применяется для диспергирования газов в жидкостях, а также в качестве пористой разделительной перегородки. В гравиметрии не используется.
S0	P 250	EC (Extra Coarse)	160...250	Очень крупнопористый. Применение аналогично S00.
S1	P 160	–	100...160	Крупнопористый. Фильтрация крупнокристаллических и грубодисперсных осадков.
S2	P 100	C (Coarse)	40...100	Среднепористый. Фильтрация крупно- и среднезернистых осадков
S3	P 40	–	16...40	Мелкопористый. Фильтрация мелкокристаллических осадков
S4	P 16	M (Medium)	10...16	Тонкопористый. Фильтрация мелкодисперсных осадков
S5	P 1,6	UF (Ultra Fine)	1,0...1,6	Микропористый. Фильтрация особо мелкодисперсных осадков

<sup>59</sup> Приблизительное соответствие.

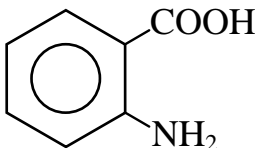
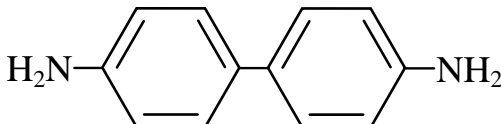
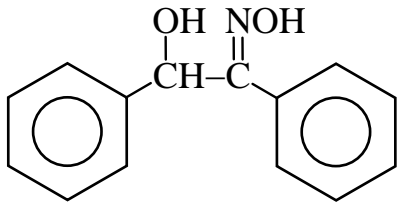
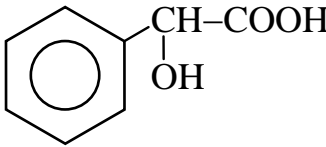
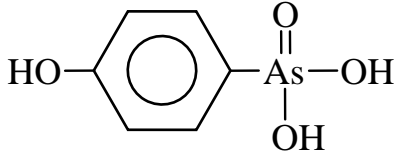
**Таблица Б.7.** Неорганические осадители,  
используемые в гравиметрии методом осаждения

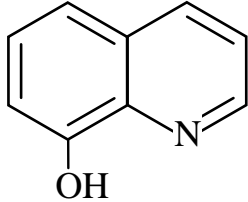
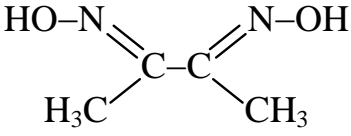
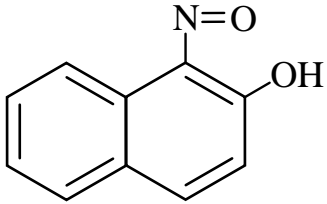
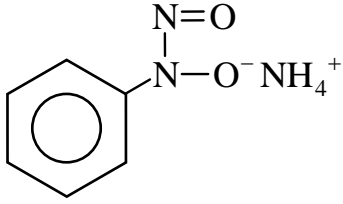
Осадитель	Определя- емый компонент	Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма
AgNO <sub>3</sub>	Cl	AgCl	AgCl
	Br	AgBr	AgBr
	I	AgI	AgI
BaCl <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	BaSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>
HCl	Ag	AgCl	AgCl
	Hg	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	Si	SiO <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>
HNO <sub>3</sub>	Sn	SnO <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O	SnO <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	K	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> или Pt
	Rb	Rb <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Rb <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>
	Cs	Cs <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Cs <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>
H <sub>2</sub> S	Zn	ZnS	ZnO или ZnSO <sub>4</sub>
	Ge	GeS <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>
	As	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Mo	MoS <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>
	Bi	Bi <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Bi <sub>3</sub> S <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sr	SrSO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>
	Pb	PbSO <sub>4</sub>	PbSO <sub>4</sub>
	Ba	BaSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>
MgCl <sub>2</sub> + + NH <sub>4</sub> Cl	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
NaHCO <sub>3</sub>	Ru	Ru <sub>x</sub> O <sub>y</sub> · zH <sub>2</sub> O	Ru
	Os	Os <sub>x</sub> O <sub>y</sub> · zH <sub>2</sub> O	Os
	Ir	Ir <sub>x</sub> O <sub>y</sub> · zH <sub>2</sub> O	Ir

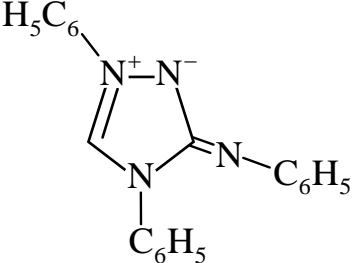
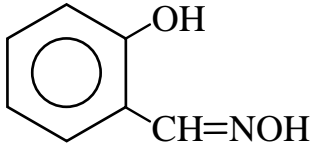
Осадитель	Определяемый компонент	Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма
NaCl + Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F	PbClF	PbClF
NH <sub>3</sub> (aq) <sup>60</sup>	Be	BeO · xH <sub>2</sub> O	BeO
	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	In	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Sn	SnO <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O	SnO <sub>2</sub>
	U	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Bi	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · xCO <sub>2</sub> · yH <sub>2</sub> O	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Mg	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	Al	AlPO <sub>4</sub> · xH <sub>2</sub> O	AlPO <sub>4</sub>
	Mn	MnNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	Zn	ZnNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	Cd	CdNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	Cd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	Co	CoNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	Co <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	Bi	BiPO <sub>4</sub>	BiPO <sub>4</sub>
	Zr	Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Pb	PbMoO <sub>4</sub>	PbMoO <sub>4</sub>
	Cd	CdMoO <sub>4</sub>	CdMoO <sub>4</sub>
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] · xH <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] или P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 24MoO <sub>3</sub>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	Hg	HgS	HgS
	Co	CoS	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
NH <sub>4</sub> SCN	Cu	Cu <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>

<sup>60</sup> Водный раствор аммиака.

**Таблица Б.8.** Органические осадители, используемые в гравиметрии методом осаждения

Осадитель	Определяемый компонент	Гравиметрическая форма
<p>2-Аминобензойная (антраниловая) кислота</p> 	<p><math>Zn^{2+}</math>, <math>Pb^{2+}</math>, <math>Cd^{2+}</math>, <math>Cu^{2+}</math>, <math>Co^{2+}</math>, <math>Mn^{2+}</math> и др.</p>	<p>аминобензоаты (антранилаты) <math>Me(C_6H_4NH_2COO)_2</math></p>
<p>Бензидин</p> 	<p><math>SO_4^{2-}</math></p>	<p>сульфат бензидина <math>C_{12}H_8(NH_3)_2SO_4</math></p>
<p><math>\alpha</math>-Бензоиноксим (купрон)</p> 	<p><math>Cu^{2+}</math>, <math>Mo(VI)</math>, <math>W(VI)</math></p>	<p>оксиды после прока- ливания купронатов (<math>CuO</math>, <math>MoO_3</math>, <math>WO_3</math>)</p>
<p>2-Гидрокси-2-фенилэтановая (миндальная) кислота</p> 	<p><math>Zr^{4+}</math>, <math>Hf^{4+}</math>, <math>Sc^{3+}</math></p>	<p>оксиды после прокаливания фенилгликолятов</p>
<p>4-Гидроксифениларсоновая кислота</p> 	<p><math>Sn^{4+}</math>, <math>Ti^{4+}</math>, <math>Zr^{4+}</math></p>	<p>гидроксифенил- арсонаты <math>Me(НОС_6H_4AsO_3)_2</math> или оксиды (<math>MeO_2</math>) после их прокаливании</p>

Осадитель	Определяемый компонент	Гравиметрическая форма
<p>8-Гидроксихинолин (оксин)</p> 	<p><math>Mg^{2+}</math>, <math>Zn^{2+}</math>, <math>Cd^{2+}</math>, <math>Al^{3+}</math>, <math>Ga^{3+}</math>, <math>In^{3+}</math> и др.</p>	<p>гидроксихинолинаты <math>Me^{(z+)}(C_9H_6ON)_z</math> или оксиды после их прокаливания</p>
<p>Диметилглиоксим (реактив Чугаева)</p> 	<p><math>Ni^{2+}</math>, <math>Pd^{2+}</math></p>	<p>диметилглиоксиматы <math>Me(C_4H_7O_2N_2)_2</math></p>
<p>Диэтилдитиокарбамат натрия <math>Na^+[(C_2H_5)_2NCSS]^-</math></p>	<p><math>Zn^{2+}</math>, <math>Pb^{2+}</math>, <math>Cd^{2+}</math>, <math>Cu^{2+}</math>, <math>Bi^{3+}</math> и др.</p>	<p>диэтилдитио- карбаматы <math>Me^{(z+)}[(C_2H_5)_2NCSS]_z</math></p>
<p>1-Нитрозо-2-нафтол (реактив Ильинского)</p> 	<p><math>Co^{2+}</math>, <math>Pd^{2+}</math>, <math>Fe^{3+}</math>, <math>Ni^{2+}</math></p>	<p>оксиды (<math>Co_3O_4</math>, <math>Fe_2O_3</math>, <math>NiO</math>) или свободные металлы (<math>Co</math>, <math>Pd</math>, <math>Fe</math>, <math>Ni</math>) после прокаливания нитрознафтолатов</p>
<p>N-Нитрозо-N-фенил- гидроксиламина аммониевая соль (купферон)</p> 	<p><math>Ti</math>, <math>V</math>, <math>Sb</math>, <math>Fe</math>, <math>Ga</math>, <math>Cu</math>, <math>Nb</math>, <math>Ta</math>, <math>Sn</math>, <math>Zr</math>, <math>Hf</math> и др.</p>	<p>оксиды после прокаливания купферонатов</p>

Осадитель	Определяемый компонент	Гравиметрическая форма
<p>Нитрон</p> 	$\text{NO}_3^-$ , $\text{ClO}_3^-$ , $\text{ClO}_4^-$ , $\text{ReO}_4^-$ , $\text{BF}_4^-$	<p>соли нитрона  <math>[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{NH}]^+ \text{An}^-</math></p>
<p>Салицилальдоксим</p> 	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{UO}_2^{2+}$	<p>салицилальдоксиматы  <math>\text{Cat}^{(z+)} (\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_z</math>  или  оксиды после их  прокаливания  <math>(\text{CuO}, \text{TiO}_2, \text{ZnO},</math>  <math>\text{PbO}, \text{U}_3\text{O}_8)</math></p>
<p>Тетрафенилборат натрия  <math>\text{Na}^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-</math></p>	$\text{K}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Tl}^+$ , $\text{Ag}^+$	<p>тетрафенилбораты  <math>\text{Cat}^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-</math></p>
<p>Хлорид тетрафениларсония  <math>[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]^+ \text{Cl}^-</math></p>	$\text{MnO}_4^-$ , $\text{ReO}_4^-$ , $\text{ClO}_4^-$ , $\text{MoO}_4^{2-}$ , $\text{WO}_4^{2-}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , $[\text{MeCl}_6]^{2-}$ (где Me – платиноиды)	<p>соли тетрафениларсония  <math>[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_z \text{An}^{(z-)}</math></p>
<p>Щавелевая кислота  <math>\text{HOOC}-\text{COOH}</math></p>	$\text{Ca}^{2+}$  $\text{Sr}^{2+}$ $\text{Th}^{4+}$	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{CaCO}_3$ или $\text{CaO}$  $\text{SrO}$ $\text{ThO}_2$



# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
<b>Глава 1. ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ .....</b>	<b>4</b>
1.1. Предмет и цели аналитической химии.....	4
1.2. Классификация методов анализа .....	5
1.3. Основы качественного анализа .....	8
Вопросы для самоконтроля.....	11
<b>Глава 2. ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА .....</b>	<b>13</b>
2.1. Задачи количественного анализа .....	13
2.2. Химические методы количественного анализа.....	14
2.3. Основные этапы анализа.....	15
2.3.1. Отбор пробы.....	16
2.3.2. Разложение пробы и растворение.....	16
2.3.3. Разделение (выделение).....	17
2.3.4. Количественное измерение .....	17
2.3.5. Расчет результатов анализа .....	18
2.4. Математическая обработка результатов количественного анализа .....	18
2.4.1. Точные и приближенные числа .....	18
2.4.2. Значащие цифры и правила округления чисел.....	20
2.4.3. Метрологические характеристики результатов анализа .....	24
2.4.4. Основы статистической обработки результатов измерений....	27
Вопросы и задания для самоконтроля .....	33
<b>Глава 3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ .....</b>	<b>36</b>
3.1. Основы титриметрии.....	36
3.2. Методы и способы титрования .....	39
3.3. Кривые титрования.....	41
3.4. Реактивы и растворы в титриметрическом анализе.....	43
3.5. Лабораторная посуда и оборудование в титриметрическом анализе .....	45

3.6. Вычисления в титриметрическом анализе .....	50
3.6.1. Способы выражения концентрации растворов .....	50
3.6.2. Расчет результатов анализа.....	52
Вопросы и задания для самоконтроля .....	54
<b>Глава 4. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ .....</b>	<b>57</b>
4.1. Общая характеристика метода .....	57
4.2. Фиксация конечной точки титрования .....	58
4.3. Кривые кислотно-основного титрования .....	62
4.3.1. Титрование <i>сильной кислоты</i> сильным основанием.....	62
4.3.2. Титрование <i>сильного основания</i> сильной кислотой .....	66
4.3.3. Титрование <i>слабой кислоты</i> сильным основанием .....	67
4.3.4. Титрование <i>слабого основания</i> сильной кислотой .....	71
4.3.5. Титрование <i>многоосновной кислоты</i> сильным основанием ....	73
4.3.5. Титрование <i>соли многоосновной кислоты</i> сильной кислотой .....	76
4.4. Погрешности кислотно-основного титрования.....	78
4.4.1. Погрешности измерения объема растворов .....	79
4.4.2. Индикаторные ошибки .....	80
4.4.3. Влияние порядка титрования.....	84
Вопросы и задания для самоконтроля .....	86
<b>Глава 5. КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ .....</b>	<b>90</b>
5.1. Общая характеристика метода .....	90
5.2. Фиксация конечной точки титрования .....	92
5.3. Способы комплексонометрического титрования.....	94
5.4. Кривые комплексонометрического титрования .....	95
5.5. Погрешность комплексонометрического титрования .....	99
Вопросы и задания для самоконтроля .....	99
<b>Глава 6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ .....</b>	<b>102</b>
6.1. Общая характеристика .....	102
6.2. Фиксация конечной точки титрования.....	105

6.3. Кривые окислительно-восстановительного титрования .....	107
6.4. Важнейшие методы окислительно-восстановительного титрования .....	111
6.4.1. Перманганатометрия .....	111
6.4.2. Иодометрия .....	113
6.5. Погрешность окислительно-восстановительного титрования .....	117
Вопросы и задания для самоконтроля .....	117
<b>Глава 7. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (ТИТРОВАНИЕ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ) .....</b>	<b>122</b>
7.1. Общая характеристика .....	122
7.2. Кривые осадительного титрования .....	126
7.3. Методы осадительного титрования .....	130
7.3.1. Аргентометрическое титрование (аргентометрия) .....	131
7.3.2. Тиоцианатометрическое титрование (тиоцианатометрия) ....	133
7.4. Погрешность осадительного титрования .....	135
Вопросы и задания для самоконтроля .....	136
<b>Глава 8. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ .....</b>	<b>140</b>
8.1. Общая характеристика метода .....	140
8.2. Оборудование и лабораторные принадлежности в гравиметрическом анализе .....	143
8.3. Этапы гравиметрического анализа .....	151
8.3.1. Взятие навески .....	152
8.3.2. Подготовка анализируемого раствора .....	152
8.3.3. Осаждение .....	153
8.3.4. Фильтрование и промывание .....	156
8.3.5. Подготовка гравиметрической формы .....	158
8.3.6. Взвешивание гравиметрической формы .....	159
8.3.7. Расчет результатов анализа .....	160
8.4. Погрешность гравиметрического анализа .....	161
Вопросы и задания для самоконтроля .....	162



Учебное издание

*Ткаченко Сергей Владимирович*  
*Соколова Светлана Анатольевна*

# **Аналитическая химия.** **Химические методы анализа**

**Учебное пособие**



Компьютерная верстка С. В. Ткаченко  
Издается в авторской редакции

Подписано в печать 26.10.2015 г. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>  
Бумага кн.-журн. П. л. 11,8. Гарнитура Таймс.  
Тираж 112 экз. Заказ № 12847

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I»  
Типография ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ. 394087, Воронеж, ул. Мичурина, 1  
Информационная поддержка: <http://tipograf.vsau.ru>

---

Отпечатано с оригинал-макета заказчика. Ответственность за содержание  
предоставленного оригинал-макета типография не несет.  
Требования и пожелания излагайте авторам данного издания





