

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра общей химии и хроматографии

А.Л.Лобачев, И.В.Лобачева, Е.В.Ревинская

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ**

Учебное пособие

Издательство "Самарский университет"
2001

ББК 24.4
Л 68
УДК 543.2

Лобачев А.Л., Лобачева И.В., Ревинская Е.В. Количественный анализ. Химические методы: Учебное пособие. Самара: Изд-во «Самарский университет», 2001. 32 с.

ISBN 5-86465-203-2

В пособии рассмотрены вопросы количественного анализа ряда объектов с использованием химических методов. Предлагаемый в пособии теоретический материал полностью соответствует учебной программе курса аналитической химии - дисциплине учебного плана основной образовательной программы специальности 011600 «биология».

В рекомендуемых для выполнения практических работах в качестве объектов анализа используется почва, водные вытяжки из нее, растительный материал, пищевые продукты, медпрепараты и т.д.

Пособие предназначено для студентов биологического факультета (дневной и вечерней форм обучения), изучающих дисциплину "аналитическая химия", а также для студентов биологического факультета, занимающихся изучением объектов окружающей среды.

В подборе материала для выполнения практических работ принимала участие студентка 6 курса вечернего отделения С.М.Завгороднева.

ББК 24.4

Рецензент канд. хим. наук, доц. Е.И.Петрова

ISBN 5-86465-203-2

© Лобачев А.Л., Лобачева И.В.,
Ревинская Е.В., 2001

© Изд-во "Самарский университет", 2001

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Для количественного анализа веществ могут быть использованы любые группы методов: физические, физико-химические и химические. В рамках настоящего пособия будут рассматриваться только химические методы. В соответствии с задачами, стоящими перед аналитиком, говорят о:

элементном анализе (при этом определяют содержание химических элементов, из которых состоит анализируемое вещество);

функциональном анализе (определение разнообразных реакционноспособных атомов и функциональных групп в анализируемом веществе);

фазовом анализе (совокупности различных групп методов разделения и определения различных структурных, или фазовых, составляющих гетерогенных систем).

Так же, как в качественном анализе, говорят об ультрамикро-, микро-, полумикро-, макроколичественном анализе. Для каждого из этих методов характерна своя техника эксперимента. Далее в работах будет использоваться полумикрометод анализа.

Химические методы количественного анализа делятся на гравиметрический анализ и объемный. Гравиметрический анализ основан на измерении массы вещества известного состава, химически связанного с определяемым компонентом. Этот метод в настоящем пособии рассматриваться не будет (см.: Степанова Р.Ф. Гравиметрический анализ. Самара: Изд-во «Самарский университет», 1985). В настоящем пособии будет рассмотрен только один метод - объемный (титриметрический) анализ.

Объемным называют метод анализа, основанный на точном измерении объема раствора с известной концентрацией, затратившегося на реакцию с известным объемом анализируемого вещества, концентрация которого определяется.

Например, требуется определить концентрацию соляной кислоты в растворе. Известно, что она вступает в реакцию нейтрализации со щелочами. Достаточно взять раствор щелочи (известной концентрации), измерить ее объем, затратившийся на реакцию с кислотой до момента достижения *точки эквивалентности*. Дальнейшие расчеты не представляют сложности. В их основу положен закон эквивалентов, согласно которому эквивалент анализируемого вещества вступает в реакцию только с одним эквива-

лентом реагента. Наиболее сложным является вопрос установления точки эквивалентности. Точка эквивалентности (ТЭ) - понятие теоретическое. В точке эквивалентности к анализируемому раствору добавлен стандартный раствор (раствор известной концентрации) в количестве, химически ему эквивалентном.

Чтобы зафиксировать ТЭ практически, наблюдают за изменением физического свойства, связанного с концентрацией вещества. Эти изменения становятся заметными лишь в *конечной точке титрования (КТТ)*. Известно несколько способов фиксирования КТТ.

1. **Безиндикаторный способ.** Применяется в том случае, если изменяется какое-либо визуально фиксируемое свойство системы.

Например, требуется определить концентрацию соли железа. Для этого используют реакцию окисления-восстановления, титруют соль железа (неизвестной концентрации) раствором перманганата калия (известной концентрации). До ТЭ перманганат калия переходит в Mn^{2+} , не имеющий окраски; после ТЭ в растворе появляется избыток перманганата калия, имеющего малиновую окраску. Момент ее появления и принимается за КТТ.

2. **Индикаторный способ.** В систему вводят дополнительное химическое соединение, обладающее способностью изменять свою окраску при изменении концентрации одного из компонентов реакции вблизи точки эквивалентности. Такое вещество называется *индикатором*.

Например, требуется определить концентрацию кислоты. Для этого используют реакцию взаимодействия кислот со щелочами. Оба раствора (и кислота, и щелочь) не имеют окраски. Следует ожидать, что вблизи ТЭ резко изменится концентрация и кислоты, и щелочи. Существует группа химических веществ, меняющих свою окраску при изменении концентрации водородных ионов (кислотно-основные индикаторы). Индикатор подбирают так, чтобы он менял окраску в том интервале кислотности, в котором находится ТЭ. Этот интервал предварительно рассчитывают из кривых титрования.

3. **Инструментальные методы.** С помощью различных приборов фиксируют изменение таких свойств, как электродный потенциал, электропроводность, температура, показатель преломления. В КТТ эти свойства резко меняются.

Сущность титриметрического определения состоит в следующем:

- 1) подбирают реакцию, удобную для определения;
- 2) отбирают определенный объем раствора анализируемого вещества неизвестной концентрации в колбу для титрования;
- 3) подбирают подходящий способ определения КТТ;

- 4) титруют анализируемый раствор реагентом строго определенной концентрации (такой раствор называется *титрантом* или *стандартным раствором*);
- 5) фиксируют КТТ;
- 6) проводят расчет на основании закона эквивалентов.

Стандартный раствор должен удовлетворять определенным требованиям:

- после приготовления его концентрация не должна меняться в течение длительного времени;
- стандартное вещество должно быстро реагировать с определяемым веществом;
- реакция между стандартом и анализируемым веществом должна протекать полно;
- реакция должна протекать в строгом соответствии со стехиометрией, не должно быть побочных реакций;
- вещество, используемое в качестве стандарта, должно иметь высокую степень чистоты, быть устойчивым на воздухе, иметь достаточно высокую эквивалентную массу.

Веществ, удовлетворяющих всем перечисленным требованиям, достаточно мало, они называются *первичными стандартами*. Многие вещества не удовлетворяют этим требованиям по одному или нескольким параметрам. Их тоже можно использовать в качестве стандартов, но при этом концентрацию такого раствора дополнительно проверяют. Такие стандартные растворы называются *вторичными*.

Ниже при рассмотрении различных вариантов титриметрического анализа будет указываться, к каким стандартам принадлежат используемые реагенты.

Известно несколько способов проведения определения при использовании титриметрического анализа.

Наиболее широко в практике анализа распространены два из них: **метод прямого и метод обратного титрования**.

Если используемая в методике реакция протекает быстро, в строгом стехиометрическом соотношении и ее равновесие сильно смещено в сторону образования конечных продуктов реакции, используют прямое титрование. При этом к измеренному объему раствора анализируемого вещества неизвестной концентрации добавляют эквивалентный объем титранта. Измерение объема производят пипетками и бюретками.

Иногда реакция протекает быстро, в строгом соответствии со стехиометрией, но лишь при наличии избытка одного из компонентов.

В этих случаях применяют метод обратного титрования (или титрования по остатку). При этом к известному объему анализируемого раствора добавляют заведомый избыток реагента (его объем фиксируют). Избыток реагента титруют еще одним стандартным раствором другого титранта. Зная количество эквивалентов реагента, взятого для реакции и не вступившего во взаимодействие, определяют разность. Метод часто называют титрованием по остатку.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТОВ

1. По точной навеске. Такие растворы готовятся из первичных стандартов. К ним относятся $K_2Cr_2O_7$, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $NaCl$, $KBrO_3$.

Расчет навески проводится по формуле

$$a = V \cdot N \cdot Mэ,$$

где a - навеска, г;

V - требуемый объем раствора, л;

N - концентрация приготавливаемого раствора (моль/л);

$Mэ$ - молярная масса эквивалента, г/моль.

Навеску взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, помещают в мерную колбу, растворяют в воде, доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают.

2. Из фиксала. Фиксал представляет собой запаянную стеклянную ампулу, содержащую строго определенное количество вещества в сухом виде или в виде раствора.

3. Приготовление стандартного раствора с последующим титрованием. Если раствор готовить не из первичного стандарта, а из вещества неустойчивого состава (например, тиосульфат натрия, перманганат калия и т.п.), то его точная концентрация устанавливается по другим стандартным растворам.

Титрование при определении концентраций рабочих растворов, а также при выполнении анализов можно проводить двумя методами:

- **Метод пипетирования.** При этом в колбу отбирают пипеткой определенный объем титруемого раствора, разбавляют небольшим количеством воды, добавляют индикатор и титруют стандартным раствором.

- **Метод отдельной навески.** При этом в колбу для титрования помещают точную навеску вещества (по которому определяют концентрацию), а титрование ведут раствором, титр которого определяется.

РАСЧЕТЫ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Концентрации растворов в титриметрии выражают в моль/л (М), моль/л эквивалента вещества (Н), г/мл (Т).

Титр раствора (Т) показывает, сколько граммов вещества содержится в 1 мл такого раствора.

Нормальным раствором вещества А называют раствор, в 1 л которого содержится количество вещества, равное массе его эквивалента.

$$N_A = \frac{n}{V} = \frac{a}{M_3 \cdot V}, \quad \text{где } N_A - \text{молярная концентрация эквивалентов, моль/л;}$$

n - число молей эквивалентов;

V - объем раствора, л;

a - количество растворенного вещества, г;

M_3 - молярная масса эквивалента растворенного вещества, г/моль,

$$V \cdot T = \frac{a}{V}, \quad \text{где } a - \text{количество растворенного вещества, г;}$$

объем раствора, мл.

Расчет содержания определяемого вещества при прямом титровании

При прямом титровании может определяться содержание анализируемого вещества в растворе или навеске.

Пусть a граммов определяемого вещества А растворили в мерной колбе объемом V_k (мл). Для титрования отобрали V_a мл раствора (аликвоту). Титрование проводили стандартным раствором вещества В концентрации N_b , на титрование до достижения точки эквивалентности пошло V_b мл раствора. Согласно закону эквивалентов, один эквивалент вещества А взаимодействует с одним эквивалентом вещества В:

$$n_a = n_b.$$

Если на титрование затратилось V_b мл раствора В концентрации N_b , то в этом объеме содержалось n_b молей эквивалентов вещества В:

$$n_b = \frac{N_b \cdot V_b}{1000}.$$

Столько же эквивалентов вещества А вступило в реакцию, т.е. содержалось в объеме V , мл.

Количество эквивалентов вещества А, содержащееся во всем объеме колбы (и, соответственно, в a г навески), может быть рассчитано по формуле:

$$n_a = n_b = \frac{H_B \cdot V_B}{1000} \cdot \frac{V}{V_a}$$

Зная молекулярную массу эквивалента вещества А ($M_{\text{э}}(A)$), можно определить массу вещества А (г.), содержащуюся в навеске:

$$m_A = \frac{H_B \cdot V_B}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_a} \cdot M_{\text{э}}(A).$$

Расчет массовой доли вещества А в исходной навеске не составляет трудностей:

$$\begin{aligned} m_A, \text{ г} &- x \% \\ a, \text{ г} &- 100 \% \\ A\% &= \frac{m_A \cdot 100}{a} \% = \frac{H_B \cdot V_B}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_a} \cdot M_{\text{э}}(A) \cdot \frac{100}{a} \% . \end{aligned}$$

Если необходимо определить концентрацию вещества А в растворе, проводится прямое титрование **методом пипетирования**.

Для этого отбирается аликвота анализируемого раствора вещества А (V_A мл) и титруется раствором титранта В концентрации H_B до достижения конечной точки титрования (КТТ).

По закону эквивалентов:

$$\begin{aligned} n_A &= n_B, \text{ где} \\ n_A &= H_A \cdot \frac{V_A}{1000}, \\ n_B &= H_B \cdot \frac{V_B}{1000}, \end{aligned}$$

где V_B - объем титранта, пошедший на реакцию, мл.

Тогда

$$H_A \cdot \frac{V_A}{1000} = H_B \cdot \frac{V_B}{1000} \quad \text{и} \quad H_A = \frac{H_B \cdot V_B}{V_A}.$$

Таким образом, если проводится прямое титрование методом пипетирования, нужно помнить, что

$$H_A \cdot V_A = H_B \cdot V_B,$$

где H_A, H_B - нормальная концентрация растворов веществ А и В;
 V_A - аликвота раствора вещества А, взятая для титрования;
 V_B - объем раствора титранта, затратившийся на титрования до достижения ТЭ (или КТТ).

При титровании раствором титранта В навески, содержащей вещество А (например, масса навески а г), рассуждения проводятся аналогичным образом и число эквивалентов, содержащихся в а г, будет рассчитываться по формуле:

$$\frac{H_B \cdot V_B}{1000} = \frac{m_A}{M_3(A)},$$

где t_A - масса (г) собственно вещества А, содержащегося в а г анализируемого вещества.

Массовая доля вещества А может быть рассчитана по формуле:

$$A\% = \frac{m_A}{a} \cdot 100\% = \frac{H_B \cdot V_B \cdot M_3(A)}{10 \cdot a}.$$

Для всех рассмотренных выше случаев в расчетах может быть использовано понятие *титр* (Т): $T = H_B \cdot M_3(A) \cdot 10^{-3}$, что позволяет определить концентрацию раствора.

Расчет содержания определяемого вещества по результатам обратного титрования

При проведении обратного титрования (титрования по остатку) для определения содержания в образце вещества А используют два раствора титрантов:

- 1 - титрант В;
- 2 - титрант Д.

Один из титрантов (например, В) в заведомо избыточном количестве добавляется к анализируемой пробе. Проба для анализа берется в виде раствора фиксированного объема (аликвота V_A) или навески (а г). Для определения не вступившего во взаимодействие с веществом А избытка титранта В используют его способность реагировать с титрантом Д. Тогда по закону эквивалентов количество вещества А, содержащееся в пробе, может быть рассчитано по разности между общим количеством молей эквивалентов титранта В, добавленного к анализируемой пробе, и количеством молей титранта В, не вступившего во взаимодействие. Избыточное количество молей эквивалентов титранта В определяется по числу молей эквивалентов титранта Д, **затратившегося на титрование остатка.**

Пусть титруется раствор вещества А и для анализа взята аликвота V_A мл. Количество молей эквивалентов титранта В, добавленное в систему (n_1), может быть рассчитано по формуле:

$$n_B = \frac{H_B \cdot V_B}{1000},$$

где V_B - объем (мл) раствора титранта В, добавленного к аликвоте V_A .

Избыточное количество молей эквивалентов вещества В, не вступившего в реакцию (Δn_B), будет равно количеству молей эквивалентов титранта Д, затратившегося на титрование остатка, и рассчитывается по формуле:

$$\Delta n_B = n_D = \frac{H_D \cdot V_D}{1000},$$

где U_D - объем (мл) раствора титранта Д, затратившийся на титрование избытка титранта В.

Количество молей эквивалентов вещества А, вступившего в реакцию с веществом В и содержащееся в аликвоте V_A , можно определить по разности:

$$n_A = n_B - n_D = \frac{H_B \cdot V_B}{1000} - \frac{H_D \cdot V_D}{1000}.$$

Если анализируемый раствор (общим объемом V_K мл) получен путем растворения а г навески, содержащей вещество А, масса вещества А в навеске может быть рассчитана по формуле:

$$m_A = n_A \cdot M_{\text{Э}}(A) \cdot \frac{V_K}{V_A}.$$

Соответственно, массовая доля вещества А рассчитывается как:

$$\omega(A)\% = n_A \cdot M_{\text{Э}}(A) \cdot \frac{V_K}{V_A} \cdot \frac{100\%}{a}.$$

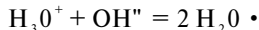
При титровании отдельной навески путем аналогичных рассуждений приходим к формуле:

$$\omega(A)\% = n_A \cdot \frac{M_{\text{Э}}(A)}{a} \cdot 100\%.$$

Для титриметрических определений используют реакции различного типа и принято говорить о методах кислотно-основного, окислительно-восстановительного, осадительного титрования и методах комплексообразования.

МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ (МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ)

Используется для определения содержания в объектах анализа кислот и щелочей. В основе всех этих определений лежит реакция нейтрализации:



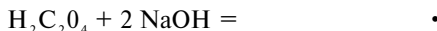
Основными рабочими растворами метода являются кислоты (чаще HCl или H_2SO_4) и щелочи (KOH или NaOH). Эти вещества не являются первичными стандартами, их точная концентрация устанавливается с помощью $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура), Na_2CO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (щавелевая кислота), $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (янтарная кислота).

Реакция нейтрализации не сопровождается видимыми изменениями (например, сменой окраски раствора), поэтому для фиксирования ТЭ применяют индикаторы. В методе нейтрализации используются индикаторы, меняющие окраску внутри определенного интервала значений рН, называемого областью перехода индикатора. Значение рН, при котором происходит наиболее резкое изменение окраски индикатора, называется показателем титрования. Выбирая индикатор, в каждом случае следует стремиться к тому, чтобы показатель титрования был как можно ближе к рН точки эквивалентности. Значение рН в ТЭ предварительно рассчитывается путем построения кривых титрования.

Приготовление титрованного раствора едкого натра

NaOH не отвечает требованиям, предъявляемым к первичным стандартам, поэтому сначала готовят его раствор концентрации около 0,1 моль эквивалентов на литр, а затем по стандартному веществу устанавливают точную концентрацию. Вода, используемая для приготовления раствора NaOH , не должна содержать CO_2 , поэтому ее предварительно кипятят и в дальнейшем защищают от доступа воздуха.

Установочным (стандартным) веществом служит щавелевая кислота $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, раствор которой готовится из фиксанала или по точной навеске. В последнем случае используют свежеперекристаллизованный препарат.



Наиболее удобным индикатором для титрования является фенолфталеин (рТ примерно 9).

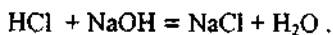
Ход определения

В коническую колбу для титрования отбирают пипеткой 15-20 мл 0,1 N раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, прибавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют приготовленным раствором NaOH. Небольшими порциями (при постоянном перемешивании содержимого колбы) добавляют титрант до тех пор, пока появляющаяся розовая окраска не будет сохраняться хотя бы 1 минуту. Титрование проводят 3 раза. Для расчета берут среднеарифметическое значение $V(\text{NaOH})$:

$$V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} = V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$
$$N_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{NaOH}}}$$

Определение содержания сильных кислот в растворе

Определение сильных кислот (например, H_2SO_4 , HCl , HNO_3) в разбавленных растворах проводят путем титрования их рабочим раствором NaOH. В качестве индикатора используют раствор метилового оранжевого или метилового красного:



Ход определения

Анализируемый раствор кислот разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до метки.

Из колбы для титрования отбирают аликвоту раствора 15-20 мл, добавляют 2-3 капли индикатора и титруют NaOH до перехода окраски от слабо-розовой к светло-желтой. Титрование проводят 3 раза, по результатам титрования вычисляют общее количество кислоты (в граммах) в мерной колбе:

$$m_{\text{кислоты}} = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{Э}} \cdot V_{\text{К}}}{V_{\text{пип}} \cdot 1000} ,$$

г л N_{NaOH} - концентрация раствора NaOH, моль/л;

V_{NaOH} - объем щелочи, израсходованный на титрование пробы, мл;

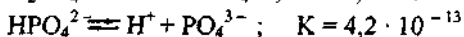
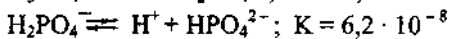
$V_{\text{пип}}$ - объем раствора кислоты, взятый для титрования, мл;

$V_{\text{К}}$ - объем мерной колбы, мл;

$M_{\text{Э}}$ - молярная масса эквивалента кислоты, г/моль.

Определение содержания ортофосфорной кислоты в растворе

H_3PO_4 – трехосновная кислота, диссоциирующая в растворе по схеме:



Для фиксации первой и второй ТЭ удобно использовать индикаторы метилоранж ($pH = 3,1 \div 4,4$) и фенолфталеин ($pH = 8,0 \div 10,0$). Таким образом, с метилоранжем H_3PO_4 титруется как одноосновная кислота, а с фенолфталеином – как двухосновная.

Ход определения

Анализируемый раствор в мерной колбе доводят до метки водой, перемешивают. Отбирают в колбу для титрования 10-15 мл раствора, добавляют одновременно 2 индикатора (1-2 капли метилоранжа и 5 капель фенолфталеина). Раствор окрашивается в розовый цвет.

Титруют щелочью до появления желтой окраски. Фиксируют по бюретке объем пошедшего на титрование раствора щелочи ($V_1 NaOH$). Не добавляя щелочи в бюретку, продолжают титрование до появления оранжевой окраски (смесь окраски щелочной формы метилоранжа и фенолфталеина), наблюдающейся во второй ТЭ. Замечают объем щелочи, пошедший на титрование с фенолфталеином (от нулевого деления) – $V_2 NaOH$.

$$M_{Э_1}(H_3PO_4) = 98 \text{ г/моль-экв}, \quad M_{Э_2}(H_3PO_4) = 49 \text{ г/моль-экв.}$$

Расчет:

$$H_3PO_4, \text{ г} = \frac{H_{NaOH} \cdot V_{1NaOH} \cdot M_{Э_1}(H_3PO_4) \cdot V_K}{V_{\text{плп}} \cdot 1000} \quad (\text{в присутствии метилоранжа}),$$

$$H_3PO_4, \text{ г} = \frac{H_{NaOH} \cdot V_{2NaOH} \cdot M_{Э_2}(H_3PO_4) \cdot V_K}{V_{\text{плп}} \cdot 1000} \quad (\text{в присутствии фенолфталеина}),$$

г д H_{NaOH} – концентрация раствора щелочи, моль/л;

V_{1NaOH} – объем щелочи, затраченный на титрование с метилоранжем, мл;

V_{2NaOH} – объем щелочи, затраченный на титрование с фенолфталеином, мл;

$M_{\Sigma}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ и $M_{\Sigma}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ - молярные массы эквивалента H_3PO_4 при титровании с метилоранжем и фенолфталеином, г/моль;

V_K - объем мерной колбы, мл;

$V_{\text{тит}}$ - объем раствора кислоты, взятый для титрования, мл.

МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

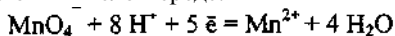
Окислительно-восстановительные методы дают возможность с помощью стандартных растворов окислителей определять различные восстановители и наоборот. Восстановителями могут быть: соли железа (II), олова (II), йодиды, сульфиды, сульфиты, нитриты, органические восстановители. В качестве окислителей используются растворы солей железа (III), меди (II), хроматы, дихроматы и т.д.

Наиболее распространенными методами окислительно-восстановительного титрования являются: **перманганатометрия, дихроматометрия, йодометрия, броматометрия, титанометрия** и др.

Название метода чаще всего определяется названием вещества, применяемого в качестве окислителя или восстановителя.

Перманганатометрия

Рабочим раствором окислителя в данном методе является раствор перманганата калия (KMnO_4). Чаще всего используется окисление перманганатом в кислой среде:



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ В.}$$

Поскольку анион MnO_4^- (и, соответственно, молекула KMnO_4) отдает 5 \bar{e} ,

$$M_{\Sigma}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = 31,6 \text{ г/моль.}$$

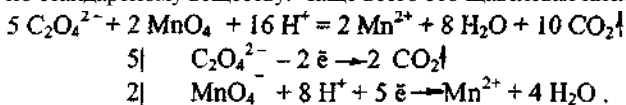
Для поддержания кислой среды в этом методе нельзя использовать HCl , т.к. идет процесс окисления Cl^- до Cl_2 . Обычно для этих целей используют H_2SO_4 . Индикатором в перманганатометрии служит сам рабочий раствор KMnO_4 , ибо розовая окраска ионов MnO_4^- заметна даже при их концентрации 10^{-5} моль/л. В ТЭ, когда весь титруемый восстановитель будет окислен, появление избыточной капли KMnO_4 окрасит раствор в розовый цвет.

Метод позволяет определять как концентрацию восстановителей (в этом случае проводится прямое титрование), так и концентрацию окисли-

телей (в этом случае в систему добавляется избыточное количество восстановителя, а затем не вступивший в реакцию восстановитель оттитровывается KMnO_4).

Приготовление титрованного раствора перманганата калия

Раствор KMnO_4 не обладает свойствами первичного стандарта и всегда содержит примеси продуктов восстановления (в основном MnO_2). Раствор KMnO_4 готовят примерно требуемой концентрации, а потом его титр определяют по стандартному веществу. Чаще всего это шавелевая кислота и ее соли:



Стандартный раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ может быть приготовлен из фиксанала или по навеске.

Ход определения

В колбу для титрования отбирают 15-20 мл стандартного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, добавляют 10-15 мл 1 М раствора H_2SO_4 , все нагревают до 60-70°C (но не кипятят). К горячему раствору кислоты из бюретки по каплям приливают раствор KMnO_4 . По мере накапливания в растворе ионов Mn^{2+} процесс обесцвечивания KMnO_4 ускоряется. Титрование ведут до появления не исчезающей розовой окраски не менее трех раз.

Расчет:

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{KMnO}_4}}$$

$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Э}(\text{KMnO}_4)}}{1000}, \text{ г/мл,}$$

где N_{KMnO_4} - концентрация раствора перманганата, моль/л;

$N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ - концентрация раствора шавелевой кислоты, моль/л;

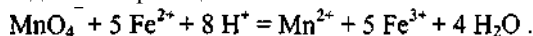
$V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ - объем раствора шавелевой кислоты (объем пипетки), мл;

V_{KMnO_4} - объем раствора перманганата, пошедший на титрование, мл;

$M_{\text{Э}(\text{KMnO}_4)}$ - молярная масса эквивалента перманганата, г/моль.

Определение железа (II)

В основе метода лежит реакция:



Ход определения

Исследуемый раствор, содержащий Fe^{2+} , разбавляют в мерной колбе до метки и тщательно перемешивают. В колбу для титрования отбирают 15-20 мл этого раствора, подкисляют 10-15 мл 1М раствора $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и титруют раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски избытка KMnO_4 . Титрование повторяют 3 раза.

Расчёт:

$$m(\text{Fe}), \text{г} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Э}(\text{Fe})} \cdot V_{\text{кол}}}{V_{\text{нал}} \cdot 1000},$$

г N_{KMnO_4} - концентрация раствора перманганата, моль/л;

V_{KMnO_4} - объем KMnO_4 , затраченный на титрование, мл;

$V_{\text{нал}}$ - объем раствора соли Мора, взятого для титрования, мл;

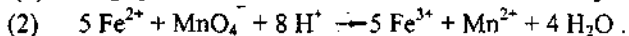
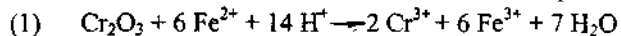
$V_{\text{кол}}$ - объем мерной колбы, мл;

$M_{\text{Э}(\text{Fe})}$ - молярная масса эквивалента железа, г/моль.

Определение Cr_2O_3 в растворе дихромата калия

Раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ является окислителем, поэтому прямое титрование его перманганатом невозможно. Количественное определение Cr_2O_3 в дихромате проводится методом обратного титрования восстановителя, в избытке добавленного к раствору дихромата. Протекающие процессы могут быть

отражены:



Содержание в растворе Cr_2O_3 рассчитывается по разности добавленного и избыточного количества стандартного раствора Fe^{2+} . Восстановителем является раствор соли Мора.

Ход определения

В колбу для титрования отбирают 15-20 мл анализируемого раствора, подкисляют 10-15 мл 2Н Н₂SO₄ и приливают из бюретки стандартный раствор соли Мора. Раствор соли Мора приливают до перехода оранжевой окраски (раствор Cr₂O₇²⁻) в зеленую (раствор Cr³⁺), а затем добавляют еще 5-10 мл раствора соли Мора. Фиксируют общий объем соли Мора, добавленный к раствору K₂Cr₂O₇. Не затратившийся на реакцию с K₂Cr₂O₇ избыток соли Мора оттитровывают KMnO₄. Титрование ведут до появления от одной капли раствора KMnO₄ сероватой окраски (сочетание зеленый-розовый). Титрование проводят 3 раза.

$$Cr_2O_3, Г = \left(\frac{N_{\text{соли Мора}} \cdot V_{\text{соли Мора}}}{1000} - \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{1000} \right) \cdot \frac{M_{\text{Э(Cr}_2\text{O}_3)}}{V_{\text{тип}}}$$

г) N_{KMnO_4} – концентрация раствора перманганата, моль/л;

V_{KMnO_4} – объем раствора KMnO₄, затраченный на титрование остатка соли Мора, мл;

$V_{\text{кол}}$ – объем мерной колбы, мл;

$V_{\text{тип}}$ – объем раствора K₂Cr₂O₇, взятого для титрования, мл;

$N_{\text{соли Мора}}$ – концентрация раствора соли Мора, моль/л;

$V_{\text{соли Мора}}$ – общий объем соли Мора, добавленный к раствору дихромата, мл;

$M_{\text{Э(Cr}_2\text{O}_3)}$ – молекулярная масса эквивалента Cr₂O₃, г/моль.

МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ

Основаны на использовании реакций, сопровождающихся образованием труднорастворимого соединения. Реакция, используемая для определения, должна отвечать определенным требованиям:

осадок должен быть практически нерастворим ($\text{ПР} \leq 10^{-10}$);

выпадение осадка должно проходить возможно быстро;

результаты титрования не должны искажаться явлениями соосаждения;

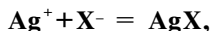
должен существовать способ фиксации точки эквивалентности.

Из методов осаждения наибольшее распространение получили аргентометрия (осаждение малорастворимых соединений Ag⁺), меркурометрия (осаждение соединений Hg(I)) и меркуриметрия (осаждение соединений Hg(II)).

Нами далее будет рассмотрен только один из методов - аргентометрия.

Аргентометрия

В основе определений лежит реакция



где X : Cl, Br, I, SCN и др.

Аргентометрическое определение можно проводить прямым и обратным титрованием. К методам прямого титрования относится метод **Мора**. По этому методу можно проводить прямое определение ионов Ag^+ и галогенов. Индикатором в этом методе определения служит K_2CrO_4 , образующий кирпично-красный осадок Ag_2CrO_4 . В первый момент, когда концентрация Ag^+ мала, осадок Ag_2CrO_4 не образуется, т.к. его **ПР»ПР** $_{\text{AgCl}}$.

В точке эквивалентности белый осадок приобретает кирпично-красную окраску (за счет образования Ag_2CrO_4). В этот момент заканчивают титрование.

Определение содержания серебра

Ход определения

Из фиксанала готовят 0,005N раствор NaCl (или KCl), заполняют им бюретку. В колбу для титрования отбирают 10-15 мл анализируемого раствора AgNO_3 , добавляют в качестве индикатора 5%-ный раствор K_2CrO_4 . В растворе сразу же появляется красно-бурый осадок. По мере добавления NaCl осадок Ag_2CrO_4 разрушается и переходит в белый осадок AgCl. В ТЭ белый осадок AgCl приобретает кирпично-красную окраску.

Расчет:

$$\text{Ag, г} = \frac{N_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{кол}} \cdot M_{\text{Э}(\text{Ag})}}{1000 \cdot V_{\text{тит}}},$$

г д N_{NaCl} концентрация раствора NaCl, моль/л;

V_{NaCl} - объем NaCl, пошедший на титрование, мл;

$V_{\text{тит}}$ - объем раствора AgCl, взятый для титрования, мл;

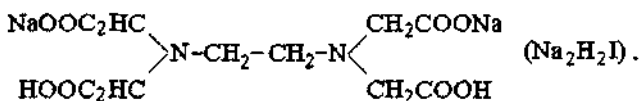
$V_{\text{кол}}$ - общий объем анализируемого раствора AgNO_3 , мл;

$M_{\text{Э}(\text{Ag})}$ - молекулярная масса эквивалента серебра, г/моль.

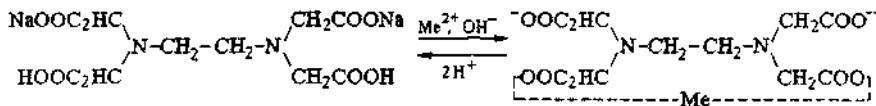
КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

В основу метода положены реакции комплексообразования. Наиболее широко используются реакции комплексообразования с лигандами - органическими соединениями, называемыми комплексоном. Комплексоны представляют собой аминополикарбоновые кислоты, образующие почти со всеми ионами металлов достаточно прочные и в то же время хорошо растворимые комплексные соединения.

В практике анализа часто используется динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), называемая трилоном Б:



В основе метода лежит реакция



Образующиеся комплексы очень прочны. Для установления ТЭ в комплексонометрии применяются так называемые металлиндикаторы. Металлиндикаторы - органические красители, образующие окрашенные комплексные соединения с ионами металлов, менее прочные, чем комплекс металла с комплексоном. В ТЭ происходит полное разрушение комплекса металла с индикатором, и раствор приобретает окраску самого индикатора (комплексы металлов с комплексоном в большинстве случаев бесцветны).

Установление титра раствора комплексона III

Раствор трилона Б готовят по точной навеске вещества растворением соли $\text{Na}_2\text{H}_2\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для приготовления 0,1 М раствора навеску 37,22 г $\text{Na}_2\text{H}_2\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л дистиллированной воды, если препарат был не очень чистым, его точная концентрация устанавливается по раствору MgSO_4 или ZnSO_4 .

Ход определения

К 10-15 мл стандартного раствора MgSO_4 добавляют аммиачной буферной смеси (рН=10,2), индикатор эриохром черный Т. Раствор окраши-

вается в винно-красный цвет. Разбавляют раствор до 50 мл и титруют до перехода окраски в синюю.

Расчет:

$$N_{\text{Тр.Б}} = \frac{V_{\text{MgSO}_4} \cdot N_{\text{MgSO}_4}}{V_{\text{Тр.Б}}},$$

Определение никеля

$$T_{\text{Тр.Б}} = \frac{N_{\text{Тр.Б}} \cdot M_{\text{Э(Тр.Б)}}}{1000}.$$

Ионы никеля в интервале рН=8-12 образуют с мурексидом комплексное соединение желтого цвета. Свободный индикатор в этих условиях имеет сине-фиолетовую окраску. Поэтому при титровании солей никеля в присутствии мурексида наблюдается переход окраски раствора от желтой к сине-фиолетовой (сиреневой).

Ход определения

Исследуемый раствор помещают в мерную колбу, доводят водой до метки. Отбирают в колбу аликвоту 10-15 мл, добавляют 10 мл раствора буфера (рН=10), 2-3 капли индикатора и титруют комплексоном до перехода желтой окраски раствора в сиреневую.

Расчет:

$$\text{количеством, г} = \frac{N_{\text{Тр.Б}} \cdot V_{\text{Тр.Б}} \cdot V_{\text{кол}} \cdot M_{\text{Э(Ni)}}}{1000 \cdot V_{\text{нал}}},$$

г д $N_{\text{Тр.Б}}$ - концентрация раствора трилона Б, моль/л;

$V_{\text{Тр.Б}}$ - объем трилона Б, затраченный на титрование, мл;

$V_{\text{кол}}$ - объем колбы, мл;

$V_{\text{нал}}$ - объем раствора соли, взятый для анализа, мл;

$M_{\text{Э(Ni)}}$ - молярная масса эквивалента никеля, г/моль.

Определение жесткости воды

Жесткость воды выражают числом миллимолей Са и Mg в 1 литре. Обычно определяют суммарное количество Са и Mg с индикатором эриохром черный Т.

Ход определения

В колбу для титрования берут 25 мл жесткой воды, добавляют до 100 мл дистиллированной воды, 5 мл аммиачной буферной смеси (рН=10,2) и на кончике шпателя сухой индикатор эриохром черный Т. Затем титруют рабочим раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски в синюю (с зеленоватым оттенком).

Расчет:

$$Ж = \frac{N_{\text{Тр.Б}} \cdot V_{\text{Тр.Б}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

Г д Ж — общая жесткость воды, ммоль/л;

$N_{\text{Тр.Б}}$ — концентрация раствора трилона Б, моль/л;

$V_{\text{Тр.Б}}$ — объем раствора трилона Б, пошедший на титрование, мл;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ — объем жесткой воды, взятый для титрования, мл.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ

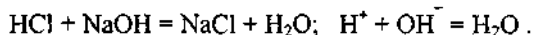
РАБОТА 1. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Кислотно-основное титрование реализуется в двух вариантах: ацидиметрия — определение оснований и алкалометрия — определение кислот. Точка эквивалентности (ТЭ) может лежать в нейтральной (рН=7), щелочной (рН>7) или кислой (рН<7) среде.

Различают следующие случаи титрования:

1. *Титрование сильной кислоты сильной щелочью.*

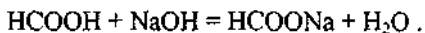
Например:



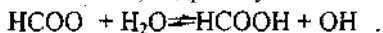
Образующаяся соль — хлорид натрия — не подвергается гидролизу в ТЭ и раствор будет иметь нейтральную реакцию.

2. *Титрование слабой кислоты сильной щелочью.*

Например:



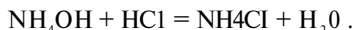
В ТЭ образуется соль — формиат натрия, которая, являясь солью слабой кислоты и сильного основания, гидролизуеться:



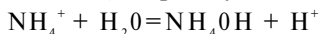
Следовательно, при титровании слабых кислот сильными основаниями в ТЭ среда щелочная.

3. Титрование слабого основания сильной кислотой.

Например:



В ТЭ образуется соль - хлорид аммония, которая, являясь солью слабого основания и сильной кислоты, гидролизуеться:



Следовательно, при титровании слабых оснований сильными кислотами в ТЭ среда кислая.

Таким образом, природа реагирующих кислот и оснований оказывает непосредственное влияние на величину рН раствора в точке эквивалентности.

Для фиксирования точки эквивалентности в методе нейтрализации применяют индикаторы, меняющие окраску при изменении величины рН (рН-индикаторы).

Значение рН, при котором происходит наиболее резкое изменение окраски индикатора, называется показателем титрования. Выбирая индикатор, в каждом случае следует стремиться к тому, чтобы показатель титрования был как можно ближе к рН в ТЭ. Значение рН в ТЭ предварительно рассчитывается путем построения кривых титрования.

Вопросы для самоконтроля

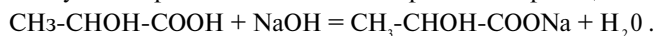
1. В чем сущность титриметрического метода анализа?
2. Как фиксируется ТЭ в методе кислотно-основного титрования?
3. Какие индикаторы для кислотно-основного титрования вы знаете?
4. Пользуясь справочником, подберите индикаторы для определения HCl и CH₃COOH титрованием NaOH.

Задание 1. Анализ молока. Определение кислотности молока

В качестве объекта исследования возьмите молоко. Присутствующая в нем молочная кислота (CH₃-СНОН-СООН) обуславливает его кислотность. В 1 литре свежего молока должно содержаться 2,88-3,24 г молочной кислоты. Максимальное содержание - 3,89 г.

Определение органических кислот проводят прямым титрованием стандартным раствором щелочи (предварительно установив его точную концентрацию).

В нашем случае титрование основано на протекании реакции:



В ТЭ образуется соль слабой кислоты и сильного основания, поэтому

раствор будет иметь слабощелочную реакцию. Наиболее удобным индикатором для титрования является фенолфталеин ($pT=9$).

Ход определения

В коническую колбу отберите 50 мл молока, прибавьте 4 капли раствора фенолфталеина и титруйте смесь раствором щелочи.

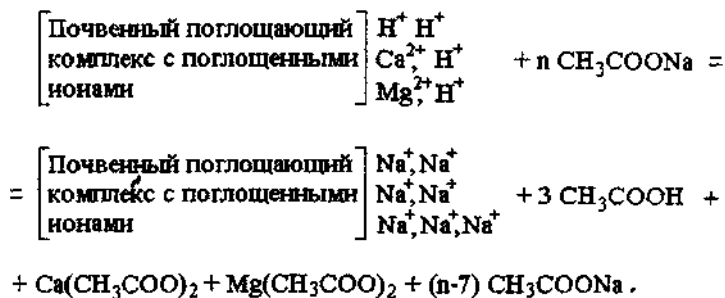
Небольшими порциями при постоянном перемешивании содержимого колбы добавляйте титрант до тех пор, пока появляющаяся розовая окраска не будет сохраняться хотя бы 30 секунд. Титрование проведите 3 раза. Для расчета возьмите среднеарифметическое значение объема щелочи.

Часто в лабораторных анализах, связанных с анализом молока в пищевой промышленности, используют другой показатель кислотности молока - градус кислотности молока. Удвоенный объем прибавленного реагента (в миллилитрах) численно равен количеству градусов кислотности молока. Свежее молоко должно иметь 16-18 и не выше 21 градусов кислотности. Приблизительное определение кислотности можно провести, делая пробу на кипячение.

Нагрейте в пробирке несколько миллилитров молока и посмотрите, свертывается оно или нет. При нагревании молочная кислота расщепляется на воду и лактиды (циклические сложные эфиры). Свертывание молока может произойти только в том случае, если в молоке содержится больше 2,07 г молочной кислоты в 1 литре молока (или если кислотность молока выше 23 градусов).

Задание 2. Определение гидролитической кислотности почвы

Различают два вида кислотности почвы: актуальную и потенциальную. Актуальная кислотность определяется наличием свободных ионов водорода в почвенном растворе и ее обозначают как водородный показатель рН. Потенциальная кислотность вызывается присутствием ионов водорода в поглощающем комплексе и обозначается Н. Потенциальная кислотность, в свою очередь, делится на обменную и гидролитическую. Обменная кислотность определяется подвижными ионами водорода, которые могут быть вытеснены из поглощающего комплекса катионами нейтральных солей, таких как хлорид калия, хлорид натрия и др. Гидролитическую кислотность обнаруживают при обработке почвы растворами солей сильного основания и слабой кислоты, например, раствором ацетата натрия.



При действии ацетата натрия на поглощающий комплекс происходит активное вытеснение ионов водорода из комплекса и нейтрализация актуальной кислотности почвы. Таким образом, определяется суммарная кислотность (актуальная и потенциальная). Образующуюся уксусную кислоту оттитровывают раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина.

Ход определения

1. Подготовка пробы

Для анализа берут среднюю пробу почвы, подлежащей обследованию. Хорошо высушивают пробу на воздухе, просеивают через сито диаметром 1 мм. На технических весах взвешивают 40 г почвы и переносят навеску в колбу из толстостенного стекла емкостью 250-300 мл (лучше с притертой пробкой).

2. Экстракция кислот из почвы

В склянку с почвой добавляют 100 мл 1 Н раствора ацетата натрия. Смесь перемешивают вращательным движением, закрывают пробкой и встряхивают в течение 1 часа.

3. Отбор пробы

После прекращения встряхивания смесь фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухую колбу. В случае образования мутного фильтрата процедуру повторяют.

4. Титрование

Пипеткой отберите 50 мл полученного фильтрата и перенесите в коническую колбу на 100-250 мл. Добавьте 5-6 капель индикатора фенолфталеина и титруйте 0,1 Н раствором гидроксида натрия до появления не исчезающего в течение 0,5-1 мин розового окрашивания. Титрование повторите 3 раза. Для расчета возьмите среднеарифметическое значение V_m .

5. Расчет

Гидролитическая кислотность выражается количеством миллиэквивалентов ионов H^+ , содержащихся в 100 г почвы.

$$n_{H^+} = n_{щ};$$

$$n_{H^+} = N_{щ} \cdot V_{щ}(\pi);$$

$$x_K = n_{H^+} \cdot 5 \cdot 1,75,$$

где n_{H^+} - количество эквивалентов H^+ , участвующих в реакции;

$V_{щ}$ - объем щелочи, пошедший на титрование, мл;

$N_{щ}$ - концентрация раствора щелочи, моль/л;

x_K - количество эквивалентов H^+ содержащихся в 100 г почвы;

5 - коэффициент для пересчета результатов на 100 г почвы;

1,75 - коэффициент для пересчета. (При однократной обработке ацетатом натрия ионы H^+ вытесняются не полностью. Установлено, что средняя величина гидролитической кислотности в 1,5-2 раза больше, чем та, которая получается при определении данным способом).

Задание 3. Определение содержания серной кислоты в талой или дождевой воде

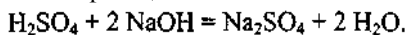
В лабораторных анализах природную воду исследуют на содержание многих соединений. Одним из них, подлежащим обязательному тестированию, является серная кислота.

Серная кислота образуется в атмосфере в результате взаимодействия газообразного SO_3 с частицами воды, что приводит к кислотным дождям или другим атмосферным осадкам, содержащим H_2SO_4

Последствия катастрофичны: уменьшается pH пресноводных водоемов, гибнет рыба, меняется состав почв, корродируют металлоконструкции.

Определение H_2SO_4 проводят прямым титрованием рабочим раствором гидроксида натрия.

Титрование основано на реакции:



В качестве индикатора используют раствор фенолфталеина.

Ход определения

1. Отбор и подготовка пробы

Для анализа берут среднюю пробу снега или дождевой воды, подлежащих обследованию. Снег погружают в кристаллизатор и оставляют для оттаивания. Первую порцию талой воды отбрасывают. После полного оттаивания воду фильтруют в чистую колбу. В случае с дождевой водой поступают аналогично.

2. Титрование

В коническую колбу отберите пипеткой 15-20 мл фильтрата, добавьте 2-3 капли индикатора фенолфталеина и титруйте раствором щелочи.

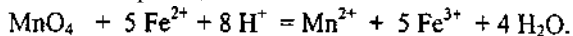
Небольшими порциями при постоянном перемешивании содержимого колбы добавляйте титрант до тех пор, пока появляющаяся розовая окраска не будет сохраняться хотя бы 30 секунд. Титрование проведите 3 раза. Для расчета возьмите среднеарифметическое значение объема щелочи.

РАБОТА 2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Задание 1. Определение содержания железа (II) в медицинском препарате "Гемостимулин" методом перманганатометрии и дихроматометрии

В качестве объекта исследования возьмите препарат "Гемостимулин". В медицинской практике этот препарат применяют в качестве средства, стимулирующего кроветворение, или для предотвращения гипохромных анемий различной этиологии. Такое действие препарата обусловлено наличием в нем ионов железа, которые (после сложнейших превращений) пополняют недостаток этого элемента, увеличивая содержание в крови гемоглобина, транспортирующего кислород в организме. В препарате "Гемостимулин" железо находится в виде лактата $\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$.

Количественное определение содержания железа (II) методом перманганатометрии основано на реакции:



Ход определения

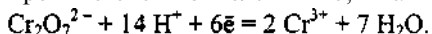
Одну таблетку "Гемостимулина" размельчите до порошкообразного состояния и полностью перенесите в мерную колбу. Добавьте туда 5 мл

2 Н раствора серной кислоты и растворите в ней порошок "Гемостимулина".

Исследуемый раствор разбавьте в мерной колбе до метки и тщательно перемешайте. Для устранения нерастворившихся компонентов полученный раствор отфильтруйте в сухую чистую колбу.

В колбу для титрования отберите 10 мл исследуемого раствора, подкислите 10 мл серной кислоты и титруйте раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски избытка KMnO_4 , сохраняющейся некоторое время. Титрование проведите 3 раза. Для расчета возьмите среднеарифметическое значение объема перманганата калия.

В основе метода дихроматометрии лежит реакция окисления дихромат-ионом. Окисляющее действие его обусловлено переходом анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, содержащих хром в степени окисления +6, в катионы Cr^{3+} :

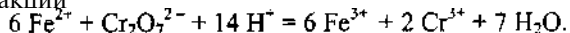


Стандартный потенциал пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ниже, чем у пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ и равен +1,33 В. Поэтому дихроматом можно титровать в солянокислой среде, при этом ионы Cl^- не окисляются (стандартный потенциал пары $\text{Cl}_2/\text{Cl}^- = +1,36 \text{ В}$).

Недостатком $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ как окислителя является образование при титровании ионов Cr^{3+} , придающих раствору зеленую окраску, затрудняющую фиксирование ТЭ.

В этом случае необходим индикатор, в качестве которого используют дифениламин.

Количественное определение железа (II) методом дихроматометрии основано на реакции



Определение проводят прямым титрованием анализируемого раствора стандартным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии индикатора дифениламина.

Ход определения

В колбу для титрования отберите 10 мл исследуемого раствора, прибавьте 2 капли раствора дифениламина (1 %) в концентрированной серной кислоте, 3 мл раствора фосфорной кислоты и 5 мл 1 Н раствора серной кислоты.

Титруйте стандартным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до появления устойчивой синевато-фиолетовой окраски раствора. Титрование проведите 3 раза. Для расчета возьмите среднее значение объема $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

РАБОТА 3. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Задание 1. Определение кальция и магния в водной вытяжке из почвы

Комплексонометрическим методом можно определить содержание ионов кальция и магния при их совместном присутствии в почвенной вытяжке. Сущность определения сводится к тому, что вначале определяют суммарное содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (то есть общую жесткость воды). Жесткость воды выражается числом миллимолей кальция и магния в 1 литре воды. Индикатором служит эриохром черный. Анализируемую воду или водную вытяжку подщелачивают до pH 10, прибавляя аммонийную буферную смесь, и титруют раствором трилона Б. Комплексы Ca^{2+} и Mg^{2+} с индикатором имеют красную окраску.

$$K_{\text{нест.}}(\text{CaInd}) = 3,9 \times 10^{-6}; \quad K_{\text{нест.}}(\text{CaTpБ}) = 2,7 \times 10^{-11}$$

$$K_{\text{нест.}}(\text{MgInd}) = 1 \times 10^{-7}; \quad K_{\text{нест.}}(\text{MgTpБ}) = 2 \times 10^{-9}$$

Учитывая, что константы нестойкости комплексов Ca^{2+} и Mg^{2+} с трилоном Б гораздо меньше, чем соответствующих комплексов с индикаторами, последние разрушаются при добавлении в раствор трилона Б. В растворе появляется свободный индикатор, имеющий синюю окраску. Появление синей окраски укажет на окончание титрования.

Содержание ионов кальция находят, титруя водную вытяжку почвы или воду раствором трилона Б в присутствии индикатора мурексида. По разности этих двух определений находят содержание ионов магния.

Ход определения

1. Приготовление водной вытяжки из почвы

Из воздушно-сухой почвы, измельченной в ступке и просеянной через сито с диаметром отверстий 1 мм, берут 50 г и переносят в колбу на 1 литр, приливают туда же 500 мл прокипяченной дистиллированной воды, закрывают пробкой и встряхивают в течение 3-5 минут. Полученную смесь фильтруют через складчатый фильтр. Если фильтрат оказался мутным, его вторично пропускают через фильтр.

2. Титрование

В коническую колбу пипеткой переносят 50 мл почвенной вытяжки или исследуемой воды, приливают 10 мл аммонийной буферной смеси, добавляют 20 мг эриохрома черного и титруют рабочим раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски в синюю. Титрование повторяют 2-3 раза.

3. Расчет содержания Ca^{2+} и Mg^{2+}

Содержание кальция и магния (вместе взятых) в 100 г почвы или, соответственно, в 1000 мл почвенной вытяжки можно найти по формуле;

$$n(Ca^{2+}, Mg^{2+}) = N_{ТрБ} \cdot \frac{V_{ТрБ}}{V_{\text{водн. выт.}}} \cdot 1000,$$

где $N_{ТрБ}$ – концентрация трилона Б, моль/л;

$V_{ТрБ}$ – объем раствора трилона Б, пошедший на титрование, мл;

$V_{\text{водн. выт.}}$ – объем водной вытяжки, взятый на титрование, мл;

$n(Ca^{2+}, Mg^{2+})$ – число ммоль/л Ca^{2+} и Mg^{2+} .

4. Определение содержания кальция

В колбу для титрования пипеткой перенесите 50 мл почвенной вытяжки, прибавьте 2,5 мл раствора гидроксида натрия (при этом осаждаются ионы Mg в виде $Mg(OH)_2$), 30 мг индикатора мурексиды и титруйте раствором трилона Б до появления сине-фиолетовой окраски, не исчезающей в течение одной минуты. Титрование проведите три раза.

5. Расчет содержания Ca^{2+}

Содержание кальция в 100 г почвы вычисляют по формуле, как и суммарное содержание кальция и магния:

$$n(Ca^{2+}) = N_{ТрБ} \cdot \frac{V_{ТрБ}}{V_{\text{водн. выт.}}} \cdot 1000,$$

где $N_{ТрБ}$ – нормальная концентрация трилона Б, моль/л;

$V_{ТрБ}$ – объем раствора трилона Б, пошедший на титрование с мурексидом, мл;

$V_{\text{водн. выт.}}$ – объем водной вытяжки, взятый для титрования, мл.

6. Расчет содержания Mg^{2+}

$$n(Mg^{2+}) = n(Ca^{2+}, Mg^{2+}) - n(Ca^{2+}).$$

Задание 2. Определение содержания кальция в яичной скорлупе

В яичной скорлупе кальций находится в основном в виде карбоната кальция. Для определения содержания ионов кальция титриметрическим методом предварительно растворяют скорлупу в соляной кислоте. Содержание ионов кальция находят, титруя подготовленную пробу рабочим раствором трилона Б в присутствии индикатора эриохрома черного. Анализируемый раствор подщелачивают до pH 10, прибавляя аммонийную буферную смесь.

Ход определения

1. Подготовка исследуемого раствора

Яичную скорлупу измельчите в ступке до порошкообразного состояния. На технических весах взвесьте навеску 1 г и перенесите в колбу емкостью 100 мл. Добавьте 5 мл концентрированного раствора соляной кислоты и растворите в ней скорлупу (С концентрированными растворами HCl работать только под тягой!) Доведите дистиллированной водой раствор до метки и тщательно перемешайте. Отфильтруйте полученный раствор в сухую чистую колбу.

2. Проведение анализа

В коническую колбу отберите пипеткой 5 мл исследуемого раствора, добавьте 100 мл воды, 5 мл аммиачной буферной смеси (рН=10,2) и 20 мг индикатора эриохрома черного Т. Титруйте рабочим раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски в синюю.

3. Расчет

$$m(\text{Ca}^{2+}) = N_{\text{ТрБ}} \cdot V_{\text{ТрБ}} \cdot \frac{M_{\text{э}}(\text{Ca}^{2+})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{кол}}}{V_{\text{пип}}},$$

где $N_{\text{ТрБ}}$ – концентрация трилона Б, моль/л;
 $V_{\text{ТрБ}}$ – объем раствора трилона Б, пошедший на титрование, мл;
 $M_{\text{э}}(\text{Ca}^{2+})$ – молярная масса эквивалента Ca^{2+} , 40 г/моль;
 $V_{\text{пип}}$ – объем исследуемого раствора, взятого для титрования, мл;
 $V_{\text{кол}}$ – объем мерной колбы, мл.

$$\%(\text{Ca}^{2+}) = m(\text{Ca}^{2+}) / m(\text{навески}) \cdot 100\%$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы аналитической химии: В 2 кн./ Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 1999.
2. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2 кн. М.: Химия, 1990.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия: В 2 кн. М: Высшая школа, 1989.
4. Степанова Р.Ф., Лобачева И.В. Анализ неорганических компонентов в природных, почвенных и сточных водах. Самара: Изд-во "Самарский университет", 1997. - 32 с.
5. Петербургский А.В. Практикум по агрономической химии. М.: Колос, 1968.496 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Количественный анализ.....	3
Приготовление стандартов.....	6
Расчеты в титриметрическом анализе.....	7
Метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации).....	11
Методы окисления-восстановления.....	14
Методы осаждения.....	17
Комплексометрическое титрование.....	19
Практические работы для выполнения.....	21
Работа 1. Кислотно-основное титрование.....	21
Задание 1. Анализ молока. Определение кислотности молока.....	22
Задание 2. Определение гидролитической кислотности почвы.....	23
Задание 3. Определение содержания серной кислоты в талой или дождевой воде.....	25
Работа 2. Окислительно-восстановительное титрование.....	26
Задание 1. Определение содержания железа (II) в медицинс- ком препарате "Гемостимулин" методом перман- ганатометрии и дихроматометрии.....	26
Работа 3. Комплексометрическое титрование.....	28
Задание 1. Определение кальция и магния в водной вытяжке из почвы.....	28
Задание 2. Определение содержания кальция в яичной скор- лупе.....	29
Литература.....	30

Анатолий Леонидович Лобачев,
Ирина Викторовна Лобачева,
Елена Викторовна Ревинская

**Количественный анализ.
Химические методы**

Учебное пособие

Редактор Н.А.Волынкина
Компьютерная верстка, макет А.Л.Лобачев

ЛР № 020316 от 04.12.96. Подписано в печать 09.04.2001. Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1,86, уч.-изд. л. 2,0. Тираж 150 экз. Заказ № В 13
Издательство «Самарский университет», 443011, Самара, ул.Акад. Павлова, 1.
УОП СамГУ, ПЛД №67-43 от 19.02.98.