

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

Кафедра аналитической химии

Утверждено методической комиссией
кафедры аналитической химии

Шведене Н.В., Иванов А.В., Статкус М.А.

**МЕТОДИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ 1 КУРСА
БИОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА**

Под редакцией
профессора Шеховцовой Т.Н.

Москва, 2012

УДК 543
ББК 24

Рекомендовано Ученым и Учебно-методическим советами биологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова в качестве учебно-методического пособия для студентов биологического факультета МГУ.

Авторы:

Шведене Н.В., Иванов А.В., Статкус М.А.

Методическое руководство по аналитической химии для студентов 1 курса биологического факультета / Под ред. Т.Н. Шеховцовой. — М. : Изд-во «МАКС Пресс», 2012. — 47 с.

Методическое руководство предназначено в качестве пособия по курсу аналитической химии для студентов I курса биологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Программа дисциплины «Аналитическая химия для биологического факультета МГУ» ставит целью изучение теоретических основ химических (титриметрических) и инструментальных (спектроскопических и электрохимических) методов анализа и методов разделения и концентрирования (хроматографии) и ознакомление с возможностями их практического применения. Методическое руководство включает в себя календарный план лекций, практических занятий и семинаров, вопросы к коллоквиумам, вопросы и задачи для подготовки к рубежным контрольным работам, типовые варианты рубежных контрольных работ, указатель домашних заданий по темам и список рекомендуемой литературы. Приведены все необходимые методики и указания для проведения практических работ. Приводится шкала рейтинговой оценки знаний по позициям, предусмотренным учебным планом.

Все замечания и пожелания преподавателей и студентов по этому пособию будут приняты авторами с глубокой благодарностью.

© Коллектив авторов, 2012

УДК 543
ББК 24

Содержание

1	Справочные материалы	4
1.1	Календарный план занятий	4
1.2	Программа коллоквиумов	7
1.3	Домашние задания	10
1.4	Вопросы и задачи для подготовки к контрольным работам . . .	11
1.5	Литература для подготовки к коллоквиумам и контрольным ра- ботам	17
1.6	Рейтинговая оценка	18
2	Практическое руководство	19
2.1	Техника работы в титриметрических методах анализа	19
2.2	Кислотно-основное титрование	20
2.2.1	Приготовление стандартных растворов	21
2.2.2	Стандартизация гидроксида натрия по щавелевой кислоте	22
2.2.3	Определение соляной кислоты	22
2.2.4	Определение солей аммония формальдегидным методом	23
2.3	Комплексометрическое титрование	24
2.3.1	Определение кальция и магния при совместном присут- ствии	25
2.4	Окислительно-восстановительное титрование	26
2.4.1	Приготовление первичного стандартного раствора дихро- мата калия	27
2.4.2	Приготовление вторичного стандартного раствора тиосуль- фата натрия	28
2.4.3	Стандартизация раствора тиосульфата по дихромату калия	28
2.4.4	Иодометрическое определение меди	29
2.4.5	Иодометрическое определение сахаров	30
2.4.6	Дихроматометрическое определение железа	31
2.5	Разделение и идентификация веществ методом бумажной хро- матографии	33
2.5.1	Разделение и идентификация аминокислот	33
2.6	Фотометрическое определение ионов металлов	36
2.6.1	Определение никеля	39
2.6.2	Определение марганца	39
2.6.3	Определение титана	40
2.6.4	Определение хрома	41
2.7	Потенциометрическое титрование	41
2.7.1	Определение фосфорной или уксусной кислоты в растворе	44
2.7.2	Определение кобальта(II) в растворе	45

1 Справочные материалы

1.1 Календарный план занятий

Календарный план занятий по курсу аналитической химии для студентов I курса биологического факультета включает 9 лекций, 12 практических занятий, 3 семинара, 3 рубежные контрольные работы и 3 коллоквиума. В итоге семестра предусмотрен экзамен.

План лекций и контрольных работ

- Лекция 1 Предмет аналитической химии, ее цели и задачи. Виды анализа. Методы аналитической химии. Равновесие в гомогенной и гетерогенной системах.
- Лекция 2 Титриметрические методы анализа. Кислотно-основное равновесие. Расчет рН в различных системах.
- Лекция 3 Кислотно-основное титрование. Построение кривых титрования. Кислотно-основные индикаторы.

I рубежная контрольная работа «Равновесие в гомогенной системе, кислотно-основное равновесие и титрование»

- Лекция 4 Комплексные соединения и органические реагенты в аналитической химии. Комплексометрия.
- Лекция 5 Равновесие в окислительно-восстановительных реакциях. Расчет окислительно-восстановительных потенциалов. Направление окислительно-восстановительных реакций. Практическое применение.
- Лекция 6 Введение в электрохимические методы анализа.

II рубежная контрольная работа «Реакции комплексообразования и комплексометрия; окислительно-восстановительные реакции и титрование»

- Лекция 7 Введение в спектроскопические методы анализа.
- Лекция 8 Метрологические основы аналитической химии.
- Лекция 9 Методы разделения. Экстракция. Хроматография.

III рубежная контрольная работа «Метрологические основы аналитической химии».

План практических и семинарских занятий

- Занятие 1 **Практикум.** Вводная беседа по аналитической химии, кислотно-основному титрованию. Приготовление растворов — 0,1 М раствора первичного стандарта — щавелевой кислоты ($\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) и 0,1 М раствора вторичного стандарта — гидроксида натрия (NaOH). Стандартизация раствора NaOH.
- Контрольная задача № 1.** Определение HCl.
- Занятие 2 **Контрольная задача № 2.** Определение солей аммония. **Домашнее задание № 1.** Расчет pH в растворах кислот, оснований, амфолитов и в буферных смесях. Построение кривых титрования.
- Занятие 3 **Семинар № 1.** Химическое равновесие. Кислотно-основное равновесие. Расчет pH в растворах кислот, оснований, амфолитов и в буферных смесях. Построение кривых кислотно-основного титрования.
- Практикум.** Вводная беседа по комплексометрическому титрованию.
- Контрольная задача № 3.** Комплексометрическое определение кальция и магния при совместном присутствии.
- Беседа по домашнему заданию.
- Занятие 4 **Коллоквиум № 1.** Химическое равновесие. Кислотно-основное равновесие. Титриметрический метод анализа. Кислотно-основное титрование.
- Практикум.** Вводная беседа по окислительно-восстановительному равновесию и титрованию. Приготовление первичного стандартного раствора — 0,05 М дихромата калия ($\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и вторичного стандартного раствора — 0,05 М тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).
- Занятие 5 **Практикум.** Стандартизация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
- Контрольная задача № 4.** Иодометрическое определение меди.
- Домашнее задание № 2.** Расчет окислительно-восстановительных потенциалов и констант равновесия, молярных долей различных форм в реакциях комплексообразования.
- Занятие 6 **Контрольная задача № 5.** Иодометрическое определение сахаров.
- Беседа по домашнему заданию.

- Занятие 7 **Семинар № 2.** Реакции комплексообразования и окисления-восстановления. Расчет констант равновесия в реакциях окисления-восстановления.
Контрольная задача № 6. Дихроматометрическое определение железа.
- Занятие 8 **Коллоквиум № 2.** Окислительно-восстановительные реакции. Реакции комплексообразования. Органические реагенты. Практическое применение.
- Занятие 9 **Контрольная задача № 7.** Хроматографическое разделение и идентификация аминокислот.
Домашнее задание № 3. Статистическая обработка результатов анализа, решение задач по метрологии.
- Занятие 10 **Практикум.** Вводная беседа по электрохимическим методам анализа.
Контрольная задача № 8. Определение уксусной кислоты или кобальта методом потенциометрического титрования.
- Занятие 11 **Практикум.** Вводная беседа по спектроскопическим методам анализа.
Контрольная задача № 9. Спектрофотометрическое определение ионов переходных металлов [Ni(II), Cr(VI), Ti(IV), Mn(II)].
- Занятие 12 **Коллоквиум № 3.** Методы разделения и концентрирования. Инструментальные методы анализа.

1.2 Программа коллоквиумов

Коллоквиум № 1. Химическое равновесие. Кисотно-основное равновесие. Титриметрический метод анализа. Кисотно-основное титрование.

Основные типы реакций, используемых в аналитической химии. Ионная сила раствора. Активность и концентрация. Коэффициент активности. Понятие о конкурирующих реакциях. Общая (аналитическая) концентрация. Молярная доля. Константы равновесия: термодинамическая, реальная, условная; их взаимосвязь. Факторы, влияющие на равновесие.

Современные представления о кислотах и основаниях. Теория Бренстеда-Лоури (протолитическая теория). Роль растворителя в протолитических равновесиях. Кисотно-основные свойства растворителей. Автопротолиз. Влияние природы растворителя на силу кислот и оснований; нивелирующее и дифференцирующее действие растворителей. Расчет рН в растворах сильных и слабых кислот, оснований, их смесей, амфолитов. Буферные растворы. Кисотно-основное равновесие в растворах аминокислот.

Общие сведения о титриметрических методах анализа. Классификация. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрии. Способы выражения концентраций в титриметрии. Молярная концентрация, эквивалент, молярная масса эквивалента. Вычисление молярных масс эквивалентов в различных методах титриметрического анализа. Точка эквивалентности и конечная точка титрования. Индикаторы. Индикаторные погрешности. Первичные и вторичные стандартные растворы, требования, предъявляемые к ним. Фиксаналы. Способы титрования.

Кисотно-основное титрование. Построение кривых титрования. Вычисление рН в различные моменты титрования. Факторы, влияющие на характер кривых кислотно-основного титрования. Титрование многоосновных кислот и оснований. Титрование в неводных и смешанных средах. Кислотно-основные индикаторы. Ионно-хромофорная теория индикаторов. Интервал перехода окраски индикатора. Индикаторные погрешности кислотно-основного титрования.

Приготовление первичных стандартных растворов. Приготовление вторичных стандартных растворов — HCl и NaOH. Практическое применение метода кислотно-основного титрования. Определение соляной, фосфорной, уксусной кислот. Определение устранимой и постоянной жесткости воды. Определение аммонийного азота. Определение общего, белкового, нитратного азота в биологических материалах. Определение аминокислот в безводной уксусной кислоте, метод Серенсена.

Коллоквиум №2. Реакции комплексообразования. Органические реагенты. Окислительно-восстановительные реакции. Практическое применение в титриметрии.

Реакции комплексообразования. Типы и свойства комплексных соединений, использование их в аналитической химии. Кинетическая и термодинамическая устойчивость комплексных соединений. Ступенчатые и общие константы устойчивости. Вычисление доминирующей формы комплексного соединения с учетом концентрации лиганда и констант устойчивости.

Органические реагенты. Понятие о функционально-аналитических группах. Теоретические основы взаимодействия органических реагентов с неорганическими ионами. Правило образования циклов Чугаева. Факторы, влияющие на реакционную способность органических реагентов. Хелаты, хелатный эффект. Внутрикислотные соединения. Важнейшие органические реагенты: 8-гидроксихинолин, диметилглиоксим, ЭДТА. Комплексные соединения ионов металлов с органическими лигандами как модели биологически важных систем (на примере порфириновых циклов).

Комплексонометрическое титрование. Применение солей аминополикарбоновых кислот (комплексонов) в титриметрии. Обнаружение конечной точки титрования. Металлохромные индикаторы. Построение кривых комплексонометрического титрования. Факторы, влияющие на величину скачка на кривой титрования. Способы титрования. Комплексонометрическое определение кальция, магния, железа, алюминия, меди.

Окислительно-восстановительные реакции. Уравнение Нернста. Стандартный и реальный потенциалы. Влияние различных факторов (концентрация окисленной и восстановленной форм, кислотность среды, конкурирующие реакции комплексообразования и осаждения) на величину окислительно-восстановительного потенциала. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции, ее связь с окислительно-восстановительными потенциалами компонентов реакции. Направление реакций окисления-восстановления. Влияние комплексообразования на окислительно-восстановительный потенциал; стабилизация неустойчивых степеней окисления. Примеры окислительно-восстановительных процессов в биологии.

Кривые окислительно-восстановительного титрования. Вычисление потенциала в различные моменты титрования. Факторы, влияющие на характер кривой окислительно-восстановительного титрования. Способы установления конечной точки титрования. Индикаторы.

Обзор основных окислительно-восстановительных методов титрования.

Иодометрия. Общая характеристика метода. Первичные и вторичный стандартные растворы в иодометрии. Приготовление, свойства и стандартизация раствора тиосульфата натрия. Крахмал как индикатор. Условия определения окислителей и восстановителей. Иодометрическое определение меди, аскорбиновой кислоты, сахаров.

Перманганатометрия. Общая характеристика метода. Первичные стандартные растворы в перманганатометрии. Приготовление, свойства и стандартизация раствора перманганата калия. Перманганатометрическое определение железа(II), нитритов, пероксида водорода, окисляемости воды.

Дихроматометрия. Общая характеристика метода. Индикаторы. Определение железа(II), роль фосфорной кислоты при титровании.

Коллоквиум № 3. Методы разделения и концентрирования. Инструментальные методы анализа.

Методы разделения и концентрирования. Основные количественные характеристики. Методы разделения: осаждение, отгонка, экстракция.

Хроматографические методы анализа. Классификация. Характеристики хроматограмм. Качественный и количественный анализ. Колоночная хроматография: газовая и жидкостная. Ионообменная хроматография и ее роль в биохимических исследованиях. Бумажная и тонкослойная хроматография. Примеры практического применения. Оценка эффективности хроматографических систем: кинетическая теория и концепция теоретических тарелок.

Введение в спектроскопические методы анализа. Основные характеристики электромагнитного излучения. Классификация спектроскопических методов. Атомные и молекулярные спектры. Характеристики спектральной линии.

Спектрофотометрия. Основные характеристики метода. Оптическая схема спектрофотометра. Основной закон светопоглощения, причины отклонения от него. Закон аддитивности оптических плотностей. Метрологические характеристики метода спектрофотометрии. Примеры практического применения: определение никеля, титана, железа, фосфора, марганца, аминокислот.

Люминесценция. Основные характеристики метода. Оптическая схема флуориметра. Практическое применение метода: определение витаминов, лекарственных препаратов, токсичных веществ.

Введение в электрохимические методы анализа. Классификация методов. Индикаторные электроды, электроды сравнения.

Потенциометрия. Прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование. Классификация индикаторных электродов. Мембранные ионоселективные электроды, стеклянный электрод. Уравнение Никольского. Ферментные электроды. Характеристики ионоселективных электродов. Примеры практического использования ионометрии. Электроды для потенциометрического титрования. Метрологические характеристики метода.

Вольтамперометрия. Индикаторные электроды. Полярография. Качественный и количественный полярографический анализ. Примеры практического применения.

Кулонометрия. Законы Фарадея. Прямая кулонометрия и кулонометрическое титрование. Примеры практического применения.

1.3 Домашние задания

Задания даны по книге «Основы аналитической химии. Задачи и вопросы», под ред. Ю.А. Золотова. М.: «Высшая школа», 2002 — далее «Задачник»; и по настоящему пособию.

Задание № 1. Кислотно-основное равновесие, титрование

По задачку: решить задачи с. 48: №№ 1, 6, 8; с. 60: №№ 4, 8, 15 а–г.

По пособию: ответить на вопросы, решить задачи на с. 11–12.

Задание № 2.

Реакции комплексообразования

По задачку: решить задачи с. 70: №№ 3, 5.

По пособию: ответить на вопросы, решить задачи на с. 13–15.

Окислительно-восстановительные системы, титрование

По задачку: решить задачи с. 82: №№ 3, 8, 12, 16.

Задание № 3. Метрологическая обработка результатов анализа

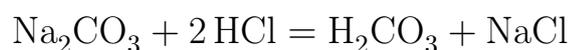
По задачку: прочесть раздел 1.2, с. 10–20.

По пособию: ответить на вопросы, решить задачи на с. 15–16.

1.4 Вопросы и задачи для подготовки к контрольным работам

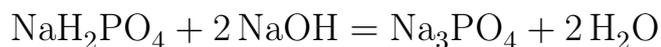
Кислотно-основное равновесие и титрование. Вопросы и задачи

1. Укажите самое слабое из оснований, сопряженных со следующими кислотами:
а) H_2PO_4^- ($K_{a_2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$), б) H_2S ($K_{a_2} = 1,0 \cdot 10^{-7}$), в) CH_3COOH ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$).
2. Укажите самое сильное из оснований, сопряженных со следующими кислотами:
а) H_2CO_3 ($K_{a_1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$), б) HS^- ($K_{a_2} = 1,3 \cdot 10^{-13}$), в) CH_2ClCOOH ($K_a = 1,41 \cdot 10^{-3}$).
3. В качестве растворителя использовали серную кислоту, константа автопротолиза $1,59 \cdot 10^{-4}$. а) Напишите уравнение автопротолиза. б) Какое значение рН соответствует точке нейтральности? в) В серной кислоте растворены кислоты HCl , HNO_3 , CH_3COOH . Укажите самый сильный донор протонов в этих растворах.
4. Какое значение рН соответствует точке нейтральности в этаноле? Константа автопротолиза этанола ($K_{\text{авт}} = 1,0 \cdot 10^{-19}$).
5. Выведите формулы для расчета рН в: а) 0,1 М HCl , б) 0,01 М CH_3COOH , в) $1 \cdot 10^{-4}$ М CH_3COOH , г) 0,1 М CH_3COONa .
6. Как называется раствор, полученный после смешивания равных объемов 0,1 М раствора NH_3 и 0,2 М раствора NH_4Cl ? Какими свойствами обладает полученный раствор? В каком диапазоне рН работает данный буфер? Выведите формулу для расчета рН этого раствора, рассчитайте рН.
7. Назовите типы индикаторных погрешностей в кислотно-основном титровании. В каких случаях возникает тот или иной тип индикаторной погрешности? Приведите примеры. Укажите в каждом случае знак индикаторной погрешности.
8. Укажите эквивалент и фактор эквивалентности карбоната натрия в реакции:



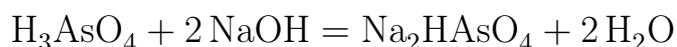
Какой индикатор — метиловый оранжевый или фенолфталеин — нужно использовать при титровании соды соляной кислотой в соответствии с этой реакцией?

9. Укажите эквивалент и фактор эквивалентности дигидрофосфата натрия в реакции:



Типовой вариант контрольной работы №1

1. Укажите самое сильное основание, сопряженное со следующими кислотами:
а) бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ($K_a = 1,62 \cdot 10^{-6}$), б) гидросульфит-ион HSO_3^- ($K_{a2} = 6,8 \cdot 10^{-8}$), в) гидрооксалат-ион HC_2O_4^- ($K_{a2} = 5,4 \cdot 10^{-5}$).
2. В качестве растворителя использовали жидкий аммиак, константа автопротолиза $1,0 \cdot 10^{-22}$. а) Напишите уравнение автопротолиза. б) Укажите значение рН, соответствующее точке нейтральности. в) В жидком аммиаке растворены кислоты HCl , CH_2ClCOOH (хлоруксусная), $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (фенол). Укажите самый сильный донор протонов в этих растворах.
3. Задача на вычисление рН в растворах протолитов различной силы; в растворах, содержащих смеси протолитов.
4. Задача на вычисление рН в буферных растворах: даны количества компонентов смеси в граммах; нужно вычислить их концентрации и рН раствора, указать диапазон рН, в котором сохраняется буферное действие.
5. Определить тип и знак индикаторной погрешности при титровании 0,01 М раствора слабой кислоты ($K_a = 1 \cdot 10^{-4}$) щелочью с индикатором, рТ которого: а) 10; б) 7?
6. Указать эквивалент и фактор эквивалентности мышьяковой кислоты в реакции:



7. Вычислите реальную константу кислотности кислоты HA в 0,05 М растворе Na_2SO_4 . $K_a^0 = 5 \cdot 10^{-6}$.

Справочные материалы к контрольной № 1

Таблица 1. Средние коэффициенты активности ионов при различной ионной силе раствора

Ионная сила	Заряд ионов			
	1	2	3	4
0,0001	0,99	0,95	0,90	0,83
0,0002	0,98	0,94	0,87	0,77
0,0005	0,97	0,90	0,80	0,67
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,002	0,95	0,81	0,64	0,45
0,005	0,92	0,72	0,51	0,30
0,01	0,89	0,63	0,39	0,18
0,02	0,87	0,57	0,28	0,12
0,05	0,84	0,50	0,21	0,06
0,1	0,81	0,44	0,16	0,04
0,2	0,80	0,41	0,14	0,03
0,3	0,81	0,42	0,14	0,03
0,4	0,82	0,45	0,17	0,04
0,5	0,84	0,50	0,21	0,06
0,6	0,87	0,56	0,27	0,10
0,7	0,89	0,63	0,36	0,16
0,8	0,92	0,72	0,48	0,27
0,9	0,96	0,83	0,66	0,48
1,0	0,99	0,96	0,91	0,85

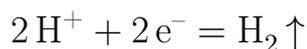
Цит. по: Алимарин И.П., Ушакова Н.Н. Справочное пособие по аналитической химии. Изд-во Моск. Ун-та. 1977. С.17

Реакции комплексообразования и комплексонометрия.

Окислительно-восстановительные реакции и титрование. Вопросы и задачи

1. Напишите выражения для K_3 и β_2 при образовании комплекса $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$.
2. Приведите не менее трех примеров полидентатных лигандов, указав их структурные формулы.
3. Какие комплексы относятся к лабильным, а какие — к инертным? Приведите примеры.
4. Что такое хелат? В чем проявляется хелатный эффект? Приведите примеры хелатов.

5. Напишите выражение для условной константы устойчивости комплекса ML_N . Влияние каких процессов учитывает условная константа устойчивости?
6. Почему при комплексонометрическом титровании используют буферные растворы?
7. Почему ионы Ca^{2+} титруют раствором ЭДТА при pH 10, а не в кислой среде?
8. Почему ионы Fe^{3+} титруют раствором ЭДТА в кислой среде?
9. Приведите выражения, связывающие $\beta^0(CaY^{2-})$ и $\beta'(CaY^{2-})$.
10. Назовите не менее трех способов повышения селективности комплексонометрического титрования; приведите конкретные примеры.
11. Не прибегая к расчетам, укажите, в каком случае и почему восстановительная способность металлического цинка будет выше: а) в 1 М H_2SO_4 ; б) в 1 М NH_3 ?
Выведите выражение для стандартного потенциала пары $[Zn(NH_3)_4]^{2+}/Zn^0$.
12. Не прибегая к расчетам, укажите, в каком случае и почему окислительная способность $Sb(V)$ будет выше: а) в 1 М HCl ; б) в 1 М HNO_3 ?
Выведите выражение для стандартного потенциала пары $Sb(V)/[SbCl_6]^{3-}$.
13. Рассчитайте формальный потенциал в системе $[Zn(NH_3)_4]^{2+}/Zn^0$ в 2 М растворе NH_3 , исходя из $E^0(Zn^{2+}/Zn^0) = -0,76$ В и константы устойчивости комплекса $\beta([Zn(NH_3)_4]^{2+}) = 2,5 \cdot 10^9$
14. Рассчитайте формальный потенциал в системе $AgCl/Ag^0$ в 2 М растворе KCl , исходя из потенциала $E^0(Ag^+/Ag^0) = 0,80$ В и произведения растворимости $K_s(AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10}$.
15. Приведите выражение, описывающее потенциал водородного электрода в соответствии с полуреакцией:



16. Как определить направление окислительно-восстановительной реакции?
17. Выведите выражение, связывающее константу равновесия окислительно-восстановительной реакции и стандартные (формальные) потенциалы компонентов реакции.

Типовой вариант контрольной работы №2

1. Напишите выражения для K_2 и β_4 при образовании комплекса ML_N .

2–3. Вопросы по органическим реагентам и комплексометрии.

4. Не прибегая к расчетам, укажите, в каком случае и почему окислительная способность Sn(IV) будет выше: а) в 1 М HCl; б) в 1 М H₂SO₄?

Выведите выражение для стандартного потенциала пары Sn(IV)/[SnCl₄]²⁻.

5. Рассчитайте формальный потенциал в системе Sn(IV)/[SnCl₄]²⁻ в 2 М растворе HCl, исходя из $E^0[\text{Sn(IV)/Sn(II)}] = 0,154 \text{ В}$ и константы устойчивости комплекса $\beta([\text{SnCl}_4]^{2-}) = 30,2$.

6. Рассчитайте константу равновесия реакции между ионами Fe²⁺ и Cr₂O₇²⁻ в растворе, в котором потенциал водородного электрода равен $-0,2 \text{ В}$. При каком значении pH реакция не пойдет (т.е. $K \leq 1$)? Стандартные потенциалы: $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$; $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ В}$.

7. Вычислите условную константу устойчивости комплексоната меди в присутствии 2 М NH₃. Можно ли в этих условиях оттитровать медь с помощью ЭДТА? Для [Cu(NH₃)₄]²⁺: $\beta_1 = 9,8 \cdot 10^3$, $\beta_2 = 2,1 \cdot 10^7$, $\beta_3 = 1,1 \cdot 10^{10}$, $\beta_4 = 1,1 \cdot 10^{12}$. $\beta_0(\text{CuY}^{2-}) = 6,3 \cdot 10^{18}$, $\alpha_{Y^{4-}} \approx 1$.

8. Вычислите условную константу устойчивости комплексоната меди при pH 3. Можно ли в этих условиях оттитровать медь с помощью ЭДТА?

$\beta_0(\text{CuY}^{2-}) = 6,3 \cdot 10^{18}$. Для H₄Y: $K_1 = 1 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 7 \cdot 10^{-7}$, $K_4 = 5 \cdot 10^{-11}$, $\alpha^0 \approx 1$

Метрологическая обработка результатов анализа. Вопросы и задачи

1. Почему единичный результат нельзя принять за достоверный результат анализа?

2. Что такое абсолютные и относительные погрешности; систематические и случайные погрешности и промахи?

3. Что такое индивидуальные, инструментальные и методические систематические погрешности?

4. Какими способами можно выявить систематические погрешности?

5. Что такое выборочная и генеральная совокупность?

6. Что такое правильность и воспроизводимость, какие критерии используют для их оценки?
7. Что такое доверительный интервал, как его определяют?
8. Как исключить из выборки сомнительный результат?
9. Как проверить, принадлежат ли выборки одной генеральной совокупности?

Типовой вариант контрольной №3

1. Вычислить систематическую погрешность при приготовлении 200 мл 0,02 М раствора ЭДТА для использования в комплексонометрии. Погрешность градуировки колбы $\pm 0,2$ мл, погрешность взвешивания $\pm 0,2$ мг. Молярная масса ЭДТА 372,25 г/моль.
2. При определении натрия в минеральной воде методами ионной хроматографии (I) и пламенной фотометрии (II) получили следующие результаты (значения в мкг/мл):

I:	8,5	7,0	6,0	6,5
II:	7,0	7,5	8,5	9,0

Обработать результаты, используя методы математической статистики, применить для анализа выборок Q -, F -, t - критерии и рассмотреть выборки как единую совокупность, если это возможно.

Справочные материалы к контрольной № 3

Таблица 2. Значения Q -критерия ($P = 0,90$)

n	3	4	5	6	7	8
Q	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51	0,47

Таблица 3. Значения F -критерия ($P = 0,95$)

f_1	f_2		
	1	2	3
1	164,4	199,5	215,7
2	18,5	19,2	19,2
3	10,1	9,6	9,3

Таблица 4. Значения t -критерия ($P = 0,95$)

f	2	3	4	5	6	7
t	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,36

1.5 Литература для подготовки к коллоквиумам и контрольным работам

1. Лекции по аналитической химии.
2. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А. Золотова. В 2-х кн. 4-е изд. М.: «Академия», 2010.
3. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: «Высшая школа», 2002.
4. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т. 1,2. М.: «Мир», 1979.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. Т. 1,2. М.: Изд-во «Дрофа», 2002.

1.6 Рейтинговая оценка

Рейтинговая оценка знаний студентов по аналитической химии проводится по следующим позициям:

Позиция	Баллы	Коэффициент ¹	Оценивает
Практические задачи ²	Всего 13 (5+3+5)	×0,8	Преподаватель ³
Коллоквиумы	Всего 30 (3 × 10)	×0,8	Преподаватель ³
Контрольные работы	Всего 45 (3 × 15)	×0,8	Комиссия
Домашние задания	Всего 12 (3 × 4)	×0,8	Преподаватель ³
Общая сумма баллов	100		

¹ Оценка выставляется с коэффициентом при несвоевременном выполнении заданий, предусмотренных календарным планом, без уважительной причины.

² Общая оценка за практикум выставляется только после выполнения всех практических задач. Оцениваются подготовка, выполнение, результаты и оформление практических задач.

³ Преподаватель вносит сведения в рейтинговую ведомость не позднее, чем через неделю после срока, установленного календарным планом.

Для получения **допуска к экзамену** по аналитической химии необходимо:

1. Выполнить и сдать все практические задания, предусмотренные календарным планом.
2. Написать все контрольные работы.
3. Сдать все коллоквиумы.

Оценка за экзамен по аналитической химии может быть выставлена автоматически.

Студенты, допущенные к экзамену и набравшие за работу в семестре не менее **80 баллов**, получают оценку «отлично», при условиях: за контрольные работы должно быть получено в сумме не менее 50% баллов (22,5 балла); каждая контрольная работа должна быть написана не менее чем на 7 баллов.

Студенты, допущенные к экзамену и набравшие **60–79 баллов**, получают оценку «хорошо».

Студенты, набравшие менее **60 баллов**, сдают экзамен на общих основаниях.

Студенты, получившие автоматически оценку «хорошо» и желающие повысить её до «отлично» могут по желанию сдавать экзамен на общих основаниях. Баллы, полученные за работу в семестре, на экзамене не учитываются.

2 Практическое руководство

2.1 Техника работы в титриметрических методах анализа

Титриметрический метод анализа основан на точном измерении объемов растворов. Для этих целей используют различную мерную посуду — мерные колбы для приготовления растворов, бюретки для титрования и пипетки для отбора точного объема раствора. Точность измерения объема жидкости с помощью типичной мерной посуды составляет 0,1–0,01 мл. Цилиндры и стаканы не являются мерной посудой, их используют только для приблизительного измерения объемов жидкости — с точностью 1–5 мл.

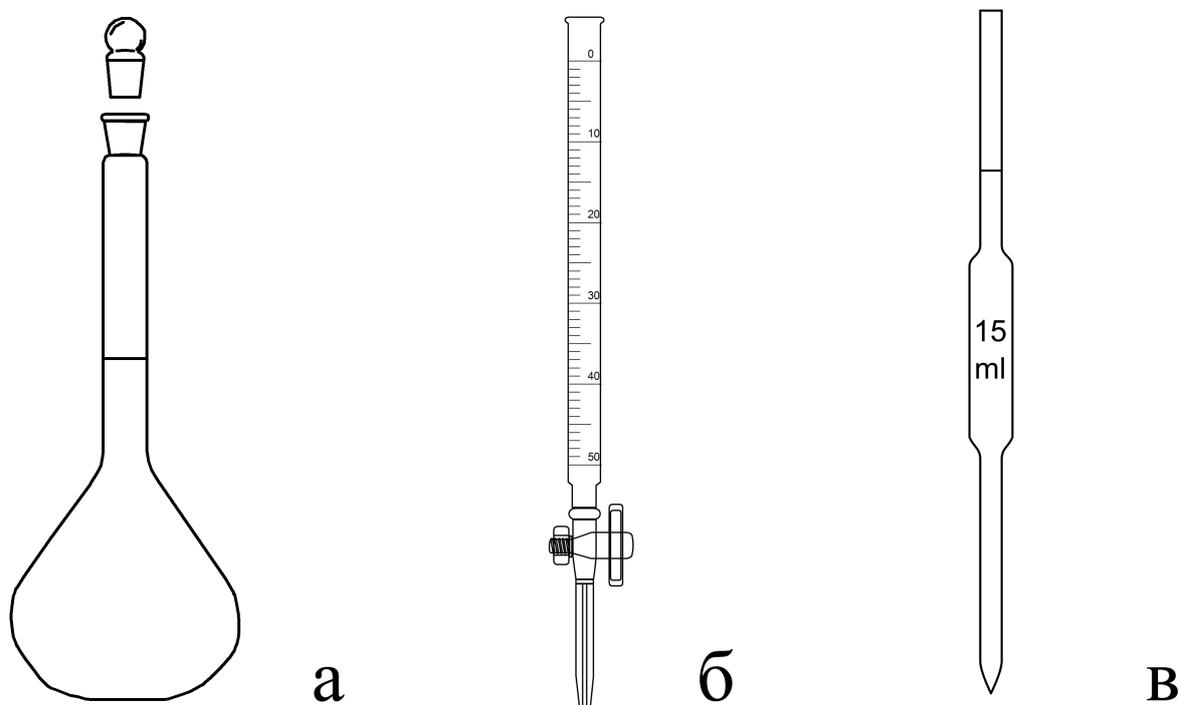


Рис. 1. Мерная посуда, используемая в титриметрических методах анализа.

Мерные колбы. Мерные колбы служат для приготовления стандартных растворов и для разбавления исследуемых растворов до заданного объема, рис. 1а. Это плоскодонные колбы с длинным узким горлом, на котором нанесена круговая метка. Объем, указанный на стенке колбы, соответствует случаю, когда колба наполнена так, чтобы нижняя часть мениска жидкости касалась метки. Доведение до метки осуществляют так, чтобы метка и глаза наблюдателя находились на одном уровне. На горле колбы над меткой не должно быть

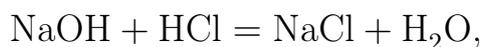
капель жидкости. Закрывают колбы либо стеклянными притертыми пробками, либо резиновыми пробками.

Бюретки. Бюретка представляет собой градуированную стеклянную трубку с суженным концом, снабженным специальным краном, рис. 1б. Перед работой бюретки следует тщательно вымыть моющими средствами и дистиллированной водой, так, чтобы жидкость стекала с внутренних стенок ровным слоем без образования капель. Перед заполнением бюретку трижды ополаскивают рабочим раствором титранта, и тем же раствором промывают кран бюретки. После ополаскивания бюретку закрепляют строго вертикально в штативе и заполняют рабочим раствором до уровня на 2–3 см выше нулевой отметки. В бюретке не должно быть пузырьков воздуха; для удаления пузырьков воздуха дают вытечь части раствора сильной струей. Перед каждым титрованием необходимо доводить уровень раствора до нулевой отметки.

Пипетки. Пипетки используют для точного измерения определенного объема раствора и перенесения его из одного сосуда в другой. В титриметрии используют мерные пипетки, рис. 1в. В верхней части пипетки находится круговая метка. Пипетки калиброваны на выливание: для измерения точного объема жидкости наполняют пипетку раствором до метки и дают ему спокойно вытечь (без выдувания). Для наполнения пипетки используют специальные пластмассовые шприцы или резиновые груши-пипетаторы, **втягивать жидкость в пипетку ртом категорически недопустимо.**

2.2 Кислотно-основное титрование

Сущность процесса титрования заключается в расчете неизвестной концентрации определяемого вещества по известному объему и концентрации титранта — вещества, вступающего в реакцию с титруемым соединением. Цель настоящей работы — определение концентрации соляной кислоты. Определение проводят, добавляя по каплям раствор гидроксида натрия известной концентрации (стандартный раствор) к раствору с неизвестным содержанием кислоты. В момент точного соответствия количества добавленной щелочи количеству титруемой кислоты достигается точка эквивалентности. На практике фиксируют конечную точку титрования (КТТ), для чего в раствор предварительно добавляют индикатор — органическое соединение, изменяющее окраску при изменении pH раствора. Исходя из уравнения реакции взаимодействия гидроксида натрия с соляной кислотой:



получаем соотношение:

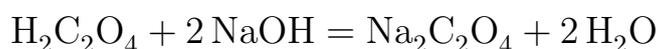
$$\nu_{\text{NaOH}} = \nu_{\text{HCl}} \Rightarrow c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \Rightarrow c_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} \cdot c_{\text{NaOH}},$$

где c_{NaOH} — концентрация стандартного раствора щелочи, моль/л; c_{HCl} — определяемая концентрация кислоты, моль/л; V_{NaOH} — объем добавленного раствора щелочи, пошедшего на титрование, мл; V_{HCl} — объем аликвотной части соляной кислоты (объем пипетки), мл. Это соотношение позволяет рассчитать концентрацию кислоты и ее общую массу в исходном растворе:

$$m_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{к}} \cdot M_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{1000 \text{ мл/л}} \cdot M_{\text{HCl}},$$

где $V_{\text{к}}$ — объем мерной колбы с раствором HCl, мл; M_{HCl} — молярная масса соляной кислоты, г/моль.

Для применения данной методики необходимо приготовить раствор с точно известной молярной концентрацией гидроксида натрия. Поскольку твердая щелочь поглощает воду и углекислый газ из воздуха, такой раствор невозможно приготовить растворением точной навески гидроксида натрия. Поэтому сначала готовят раствор с концентрацией, близкой к требуемой, а затем проводят стандартизацию этого раствора для определения его точной концентрации. Приготовленный таким способом раствор называется вторичным стандартом. Для его стандартизации используют первичный стандартный раствор с точно известной концентрацией. В настоящей работе первичный стандарт готовят растворением навески щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Щавелевая кислота является двухосновной, и реагирует с гидроксидом натрия согласно уравнению:



Для приготовления стандартных растворов используют фиксаналы — точные навески различных веществ в запаянных ампулах. Для приготовления стандартного раствора достаточно разбить ампулу, количественно перенести её содержимое в колбу известного объема и разбавить раствор до метки дистиллированной водой.

2.2.1 Приготовление стандартных растворов

Приготовление первичного стандартного 0,1000 М раствора щавелевой кислоты. *Раствор готовят на группу из 8–12 человек.* Необходимо приготовить 1000 мл 0,1000 М раствора $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Тщательно промывают внешнюю часть ампулы и ополаскивают дистиллированной водой. Устанавливают в мерную колбу емкостью 1000,0 мл стеклянную воронку и «боек». С помощью «бойка» разбивают ампулу, ополаскивают её внутреннюю часть дистиллированной водой, количественно переносят содержимое ампулы в мерную колбу и растворяют примерно в 300 мл воды. После полного растворения навески раствор разбавляют до метки дистиллированной водой.

Приготовление вторичного стандартного 0,1 М раствора гидроксида натрия. *Раствор готовят на группу из 6–8 человек.* В бутылку объемом 2 л добавляют 100 мл 2 М раствора гидроксида натрия. Предварительно из бутылки отливают мерным цилиндром 100 мл воды. Закрывают бутылку пробкой, тщательно перемешивают, несколько раз переворачивая бутылку. Вставляют сифон с трубкой с натронной известью для устранения поглощения углекислого газа из воздуха.

2.2.2 Стандартизация гидроксида натрия по щавелевой кислоте

Реагенты

- Гидроксид натрия, NaOH, 0,1 М раствор.
- Щавелевая кислота, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,1000 М ($\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) стандартный раствор.
- Индикатор фенолфталеин.

Выполнение определения. В бюретку наливают раствор гидроксида натрия и закрывают ее трубкой с натронной известью. Отбирают пипеткой 10,00 мл раствора щавелевой кислоты, переносят в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл. Добавляют 2–3 капли фенолфталеина, 20 мл дистиллированной воды и титруют раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Титровать нужно по возможности быстро, раствор не следует перемешивать слишком интенсивно во избежание поглощения им углекислого газа из воздуха.

Рассчитывают концентрацию приготовленного раствора NaOH (моль/л), записывают концентрацию на этикетке бутылки.

2.2.3 Определение соляной кислоты

Реагенты

- Гидроксид натрия, NaOH, стандартный раствор.
- Индикаторы фенолфталеин или метиловый оранжевый.

Выполнение определения. Благодаря большому скачку рН на кривой титрования, сильные кислоты можно титровать сильными основаниями с индикаторами, значения рТ которых лежат в диапазоне скачка кривой титрования как при рН < 7 (метиловый оранжевый, рТ = 4), так и при рН > 7 (фенолфталеин, рТ = 9).

Титрование с фенолфталеином. В колбу для титрования помещают пипеткой 10,00 мл раствора соляной кислоты, 2–3 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Титровать нужно, по возможности, быстро, раствор не следует перемешивать слишком интенсивно во избежание поглощения углекислого газа из воздуха.

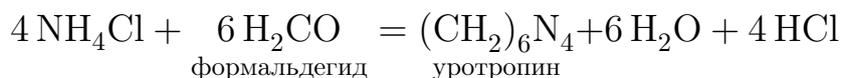
Рассчитывают общую массу соляной кислоты (г) в анализируемом растворе по формуле:

$$m_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot \frac{V_{\text{K}}}{1000 \text{ мл/л}} \cdot M_{\text{HCl}},$$

где m_{HCl} — общая масса HCl в мерной колбе, г; V_{NaOH} — объем NaOH, пошедший на титрование, мл; V_{HCl} — объем аликвоты анализируемого раствора HCl (объем пипетки), мл; c_{NaOH} — концентрация стандартного раствора NaOH, моль/л; V_{K} — объем мерной колбы, из которой отбирают аликвоту, мл; $M_{\text{HCl}} = 36.46$ г/моль — молярная масса HCl.

2.2.4 Определение солей аммония формальдегидным методом

Формальдегидный метод является одним из самых точных методов определения солей аммония. Он основан на реакции:



Образующуюся в результате реакции кислоту титруют раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина. Применение этого индикатора обусловлено тем, что точка эквивалентности лежит при $\text{pH} > 7$, так как в результате приведенной выше реакции образуется слабое основание — гексаметилентетрамин (уротропин). Кроме того, формальдегид часто загрязнен муравьиной кислотой, которая также оттитровывается раствором гидроксида натрия с образованием формиата натрия, имеющего щелочную реакцию. Для того чтобы исключить влияние муравьиной кислоты, ее предварительно нейтрализуют, прибавляя по каплям стандартный раствор гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина. Эту процедуру проводят **до прибавления** аликвоты анализируемого раствора соли аммония.

Реагенты

- Гидроксид натрия, NaOH, 0,1 М стандартный раствор.
- Формальдегид, H₂CO, 20%-ный раствор.
- Индикатор фенолфталеин.

Выполнение определения В колбу для титрования емкостью 100 мл из бюретки вносят 5,00 мл 20%-ного раствора формальдегида, 4–5 капель фенолфталеина. Из бюретки по каплям добавляют 0,1 М раствор гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски. К полученному раствору прибавляют аликвотную часть (10,00 мл) анализируемого раствора соли аммония, выдерживают раствор 1–2 мин и титруют стандартным раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски фенолфталеина, устойчивой в течение 30 с.

Рассчитывают содержание хлорида аммония (г) по формуле:

$$m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NH}_4\text{Cl}}} \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot \frac{V_{\text{К}}}{1000 \text{ мл/л}} \cdot M_{\text{NH}_4\text{Cl}},$$

где V_{NaOH} — объем раствора щелочи, пошедший на титрование, мл; $V_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ — объем аликвоты анализируемого раствора хлорида аммония, мл; c_{NaOH} — концентрация стандартного раствора щелочи, моль/л; $V_{\text{К}}$ — объем мерной колбы с анализируемым раствором, мл; $M_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ — молярная масса хлорида аммония, 53,5 г/моль.

2.3 Комплексометрическое титрование

Комплексометрическое титрование основано на реакциях образования комплексов ионов металлов с аминополикарбоновыми кислотами (комплексонами). Из многочисленных аминополикарбоновых кислот наиболее часто используют этилендиаминтетрауксусную кислоту (H_4Y) — рис. 2.

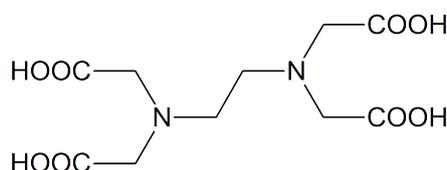
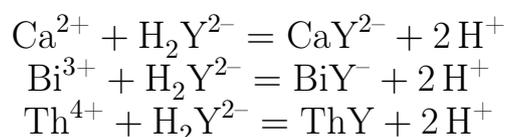


Рис. 2. Этилендиаминтетрауксусная кислота.

Вследствие низкой растворимости в воде сама кислота не подходит для приготовления раствора титранта. Для этого обычно используют дигидрат ее динатриевой соли $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (этилендиаминтетраацетат натрия — ЭДТА). Эту соль можно получить добавлением к суспензии кислоты гидроксида натрия до $\text{pH} \approx 5$. В большинстве случаев для приготовления раствора ЭДТА используют коммерческий препарат, а затем раствор стандартизуют. Можно также использовать фиксаж с ЭДТА.

Реакции взаимодействия различных катионов с ЭДТА в растворе можно представить следующими уравнениями:



Независимо от заряда катиона образуются комплексы с соотношением компонентов 1:1. Следовательно, молярная масса эквивалента ЭДТА и определяемого иона металла равны их молекулярным массам. Степень протекания реакции зависит от рН и константы устойчивости комплексоната. Катионы, образующие устойчивые комплексонаты, например, Fe(III), могут быть оттитрованы в кислых растворах, в которых металл не гидролизован. Ионы Ca(II), Mg(II) и другие, образующие менее устойчивые комплексонаты, титруют при рН = 9 и выше. Конечную точку титрования определяют с помощью металлоиндикаторов — хромофорных органических веществ, образующих с ионами металлов интенсивно окрашенные комплексы. Так как количества определяемого металла и ЭДТА, пошедшей на титрование, равны, при комплексонометрическом титровании массу определяемого вещества (г) можно вычислить по формуле:

$$m = \frac{V_{\text{ЭДТА}}}{V_{\text{Ме}}} \cdot c_{\text{ЭДТА}} \cdot \frac{V_{\text{колб}}}{1000 \text{ мл/л}} \cdot M_{\text{Ме}},$$

где $V_{\text{ЭДТА}}$ — объем раствора ЭДТА, пошедшего на титрование, мл; $V_{\text{Ме}}$ — объем титруемого раствора металла, мл; $c_{\text{ЭДТА}}$ — концентрация ЭДТА, моль/л; $V_{\text{колб}}$ — объем мерной колбы, содержащей анализируемый раствор, мл; $M_{\text{Ме}}$ — молярная масса определяемого металла, г/моль.

2.3.1 Определение кальция и магния при совместном присутствии

Константы устойчивости комплексов кальция и магния с ЭДТА различаются только на 2 порядка ($\lg \beta'_{\text{CaY}} = 10,7$; $\lg \beta'_{\text{MgY}} = 8,7$). Поэтому эти ионы нельзя титровать отдельно, используя различие в константах устойчивости комплексонатов. Сначала определяют суммарный объем раствора ЭДТА, необходимый для совместного титрования кальция и магния в аликвоте анализируемого раствора. Для этого при рН ≈ 10 в качестве металлоиндикатора используют эриохромовый черный Т. В другой аликвотной части анализируемого раствора создают рН > 12 , вводя раствор NaOH, при этом магнией осаждается в виде гидроксида. Гидроксид магния не отфильтровывают, и в растворе определяют комплексонометрически кальций в присутствии индикатора мурексида. Содержание магния находят по разности объемов раствора ЭДТА, пошедших на титрование суммы металлов и отдельно кальция.

Реагенты

- ЭДТА, 0,05 М стандартный раствор.
- Аммиачный буферный раствор с рН 10.
- Гидроксид натрия или калия, NaOH или KOH, 2 М растворы.
- Металлоиндикаторы: эриохромовый черный Т и мурексид.

Определение суммы кальция и магния. Пипеткой отбирают 10,00 мл анализируемого раствора из мерной колбы емкостью 100,0 мл в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл, прибавляют 2–3 мл аммиачного буферного раствора с рН 10, 15 мл воды, перемешивают и прибавляют на кончике шпателя 20–30 мг индикатора (эриохромового черного Т). Перемешивают до полного растворения индикатора и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из винно-красной в голубую. Записывают в журнал объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование суммы кальция и магния (V_{Σ})

Определение кальция. Отбирают пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора в коническую колбу емкостью 100 мл, прибавляют 2–3 мл раствора NaOH или KOH, разбавляют водой примерно до 25 мл, вводят 20–30 мг индикатора (мурексида) и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из розовой в фиолетовую. Окраска должна измениться от одной капли раствора ЭДТА. Записывают в журнал объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование кальция (V_1)

Определение магния. Рассчитывают объем раствора ЭДТА, пошедшего на титрование магния: $V_2 = V_{\Sigma} - V_1$.

Массу оксидов кальция и магния (г) рассчитывают по следующим соотношениям:

$$m_{\text{CaO}} = \frac{V_1}{V_{\text{Me}}} \cdot \frac{T_{\text{CaO}}}{1000 \text{ мг/г}} \cdot V_{\text{К}},$$

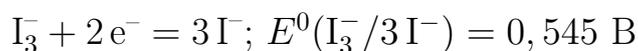
$$m_{\text{MgO}} = \frac{V_2}{V_{\text{Me}}} \cdot \frac{T_{\text{MgO}}}{1000 \text{ мг/г}} \cdot V_{\text{К}},$$

где V_{Me} — объем анализируемого раствора, мл; T_{CaO} и T_{MgO} — титр раствора ЭДТА по CaO и MgO соответственно, мг/мл; $V_{\text{К}}$ — объем колбы с анализируемым раствором, мл.

2.4 Окислительно-восстановительное титрование

Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на реакциях окисления – восстановления. Обычно эти методы называют по применяемому титранту, например: перманганатометрия, броматометрия, дихроматометрия. В этих методах в качестве стандартных растворов применяют соответственно растворы KMnO_4 , KBrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

В основе иодометрического метода лежит реакция:



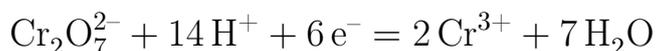
Иод является окислителем средней силы. Поэтому эту систему используют как для определения окислителей (равновесие сдвигается влево — метод иодометрии), так и для определения восстановителей (равновесие сдвигается вправо — метод иодиметрии).

В качестве индикатора в иодометрии применяют 1%-ный свежеприготовленный раствор крахмала. При взаимодействии крахмала с иодом протекают два процесса: комплексообразование и адсорбция, в результате которых образуется соединение синего цвета. Крахмал следует добавлять в титруемый раствор лишь тогда, когда основное количество иода уже оттитровано (титруемый раствор к этому моменту должен быть бледно-желтого цвета). В противном случае, в результате того, что крахмал образует очень прочное соединение с избытком иода, будет перерасход тиосульфата натрия.

В иодометрии в качестве первичного стандартного раствора часто используют раствор дихромата калия, приготовленный по точной навеске. Вторичным стандартным раствором является раствор тиосульфата натрия, который стандартизируют по дихромату.

2.4.1 Приготовление первичного стандартного раствора дихромата калия

Стандартный раствор дихромата калия готовят по точной навеске сухой соли, т.к. она легко очищается перекристаллизацией из водного раствора и долго сохраняет постоянный состав. Эквивалентом дихромат-иона при проведении окислительно-восстановительного титрования в кислой среде является условная частица $\frac{1}{6} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



Готовят 250,0 мл 0,0500 М раствора $\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Рассчитывают необходимую навеску дихромата калия по формуле:

$$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = V_{\text{к}} \cdot c_{\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot \frac{1}{6} \cdot M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7},$$

где $V_{\text{к}} = 0,2500$ — объем мерной колбы, л; $c_{\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,05$ — концентрация раствора $\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, моль/л; $M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 294,18$ — молярная масса $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, г/моль.

Взвешивают на аналитических весах (с точностью до 0,0001 г) чистый сухой стаканчик, записывают его массу в журнал. Снимают стаканчик с весов и помещают в него навеску дихромата калия, близкую к рассчитанной. Вновь взвешивают стаканчик, записывают его массу с навеской дихромата, обозначая ее как m_1 . Аккуратно пересыпают вещество из стаканчика в мерную колбу на 250,0 мл через чистую сухую воронку. Взвешивают стаканчик с остатком, записывают массу в журнал, обозначая ее как m_2 . Рассчитывают разность $m_1 - m_2$ с точностью до 0,0001 г, что дает массу взятой навески дихромата.

Несколько раз ополаскивают воронку дистиллированной водой из промывалки и переносят таким образом в мерную колбу оставшиеся частицы вещества. Разбавляют раствор до метки дистиллированной водой.

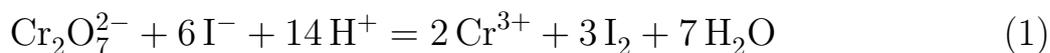
Рассчитывают концентрацию приготовленного раствора $\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с точностью до 0,00001 М, подписывают колбу.

2.4.2 Приготовление вторичного стандартного раствора тиосульфата натрия

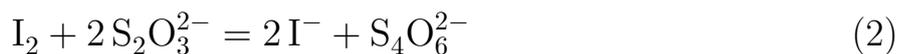
Раствор готовят на группу из 6–8 человек. В бутылку объемом 2 л добавляют цилиндром 100 мл 1 М раствора тиосульфата натрия. Предварительно из бутылки отливают мерным цилиндром 100 мл воды. Полученный раствор тщательно перемешивают. В бутылку вставляют сифон с трубкой с натронной известью для устранения поглощения углекислого газа из воздуха.

2.4.3 Стандартизация раствора тиосульфата по дихромату калия

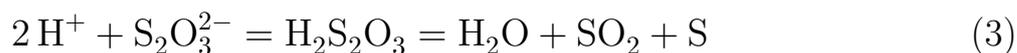
Титровать тиосульфат непосредственно дихроматом калия нельзя, так как он реагирует со всеми сильными окислителями (дихроматом, перманганатом и т. п.) нестехиометрично. Поэтому применяют метод замещения (заместительное титрование), проводя сначала стехиометрическую реакцию между дихроматом и иодидом:



Иод, выделившийся в эквивалентном дихромату количестве, оттитровывают стандартным раствором тиосульфата:



Для протекания реакции (1) необходимы сравнительно высокая концентрация протонов (для повышения потенциала системы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$), большой избыток иодида (для понижения потенциала системы $\text{I}_3^-/3\text{I}^-$ и для растворения выделяющегося иода), а также некоторое время, так как скорость реакции невелика. Реакция (2) протекает значительно быстрее, чем реакция тиосульфат-ионов с протонами:



однако перед титрованием иода нужно понизить кислотность раствора разбавлением водой.

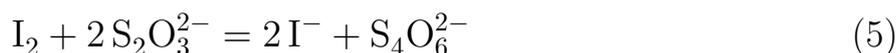
Реагенты

- Дихромат калия, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,0500 М ($\frac{1}{6} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) стандартный раствор
- Серная кислота, H_2SO_4 , 1 М раствор
- Иодид калия, KI , 5%-ный раствор
- Крахмал, свежеприготовленный 1%-ный раствор
- Тиосульфат натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 0,05 М раствор

Выполнение определения. В бюретку наливают раствор тиосульфата и закрывают бюретку трубкой с натронной известью. В коническую колбу для титрования емкостью 200–250 мл вносят мерным цилиндром 10 мл серной кислоты, 10 мл раствора иодида калия (раствор должен оставаться бесцветным) и пипеткой 10,00 мл раствора дихромата калия. Оставляют стоять 3–5 мин в темном месте, прикрыв часовым стеклом. Затем в колбу добавляют 100 мл воды и быстро титруют раствором тиосульфата до бледно-желтой окраски раствора. Добавляют 1–2 мл крахмала и продолжают титрование при энергичном перемешивании до исчезновения синей окраски раствора.

2.4.4 Иодометрическое определение меди

Иодометрическое определение меди основано на реакциях:



Для протекания реакции (4) необходимо создать в растворе слабокислую среду для предотвращения образования гидроксокомплексов меди (II) (для повышения потенциала системы Cu^{2+} , I^-/CuI) и использовать большой избыток иодида (для понижения потенциала системы $\text{I}_2/2 \text{I}^-$ и растворения иода).

Реагенты

- Тиосульфат натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 0,0500 М стандартный раствор.
- Иодид калия, KI , 5%-ный раствор.
- Серная кислота, H_2SO_4 , 1 М раствор.
- Крахмал, свежеприготовленный 1%-ный раствор.

Выполнение определения Заполняют бюретку раствором тиосульфата натрия и закрывают трубкой с натронной известью. В колбу для титрования емкостью 100 мл вносят пипеткой 10,00 мл раствора меди, 2 мл раствора серной кислоты, 30 мл раствора иодида калия и титруют раствором тиосульфата до бледно-желтой окраски суспензии. Затем добавляют несколько капель раствора крахмала и продолжают медленно титровать при перемешивании до тех пор, пока суспензия не станет белой.

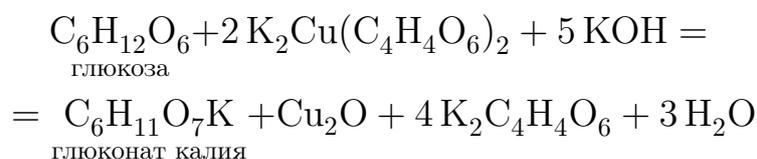
Рассчитывают массу меди, содержащуюся в анализируемом растворе, по формуле:

$$m = \frac{V_{S_2O_3^{2-}}}{V_{Cu}} \cdot c_{S_2O_3^{2-}} \cdot \frac{V_{\text{колб}}}{1000 \text{ мл/л}} \cdot M_{Cu},$$

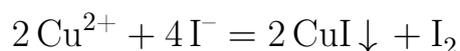
где $V_{S_2O_3^{2-}}$ — объем раствора тиосульфата, пошедшего на титрование, мл; V_{Cu} — объем титруемого раствора меди, мл; $c_{S_2O_3^{2-}}$ — концентрация тиосульфата, моль/л; $V_{\text{колб}}$ — объем мерной колбы, содержащей анализируемый раствор, мл; $M_{Cu} = 63,54$ — молярная масса меди, г/моль.

2.4.5 Иодометрическое определение сахаров

Методика основана на восстановлении сахарами меди(II) до меди(I) из тартратного комплекса:



Соль меди и тартрат берут в 2–3-кратном избытке по отношению к глюкозе (сахару). После реакции избыток ионов меди восстанавливают иодидом в кислой среде и выделившийся иод титруют тиосульфатом натрия:



Обязательно проводят контрольный опыт для определения концентрации меди(II) в исходном растворе. Количество меди, пошедшей на реакцию с сахарами, находят по разности.

Реагенты

- Сульфат меди, $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$, 0,04 М раствор.
- Тартрат калия, $K_2C_4H_4O_6$, 0,5 М раствор.
- Тиосульфат натрия, $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$, 0,0500 М стандартный раствор.
- Иодид калия, KI, 5%-ный раствор.

- Серная кислота, H_2SO_4 , 1 М раствор.
- Крахмал, свежеприготовленный 1%-ный раствор.

Выполнение определения. Анализируемый раствор, содержащий глюкозу (50–100 мг), разбавляют до метки водой в мерной колбе емкостью 100,0 мл. Пипеткой отбирают 10,00 мл раствора в колбу для титрования емкостью 150–200 мл, из бюретки добавляют 10,00 мл раствора сульфата меди, мерным цилиндром вводят 3 мл раствора тартрата калия и перемешивают. Образовавшийся темно-синий раствор нагревают на плитке или горелке, кипятят 2–3 мин. При этом выделяется желтый осадок, переходящий в красный. Раствор охлаждают под струей воды, добавляют мерным цилиндром 20 мл раствора иодида калия и 10 мл серной кислоты. Быстро титруют образовавшуюся желтоватую суспензию раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски. Вводят 3–5 капель раствора крахмала (появляется синяя окраска) и продолжают титровать при интенсивном перемешивании до исчезновения синей окраски. Таким образом находят объем (V_1) раствора тиосульфата, пошедший на титрование избытка меди(II).

Контрольный опыт проводят аналогично. Для этого из бюретки в колбу для титрования добавляют 10,00 мл раствора сульфата меди, мерным цилиндром вводят 3 мл раствора тартрата калия, 20 мл раствора KI и 10 мл H_2SO_4 , полученный раствор титруют раствором тиосульфата до бледно-желтой окраски, затем вводят 3–5 капель раствора крахмала и дотитровывают до исчезновения синей окраски. Таким образом находят объем (V_2) раствора тиосульфата, пошедший на титрование меди (II) в аликвоте 10 мл.

Массу определяемого сахара находят по формуле:

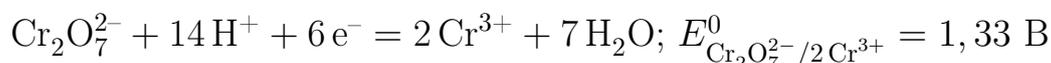
$$m_{\text{сах}} = \frac{(V_2 - V_1)}{2 \cdot V_{\text{сах}}} \cdot c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot \frac{V_{\text{колб}}}{1000 \text{ мл/л}} \cdot M_{\text{сах}},$$

где $V_{\text{сах}}$ — объем титруемой аликвоты раствора сахара, мл; V_1 — объем тиосульфата, пошедшего на титрование сахара, мл; V_2 — объем тиосульфата, пошедший на титрование в контрольном опыте, мл; $c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ — концентрация тиосульфата, моль/л; $M_{\text{сах}}$ — молярная масса сахара, г/моль (для глюкозы 180,0); $V_{\text{колб}}$ — объем мерной колбы, содержащей анализируемый раствор, мл.

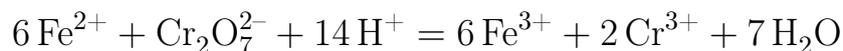
2.4.6 Дихроматометрическое определение железа

В дихроматометрии стандартным раствором является дихромат калия.

В кислой среде дихромат проявляет свойства сильного окислителя, поэтому его используют для определения восстановителей, сам он восстанавливается до хрома(III):



При дихроматометрическом титровании применяют окислительно-восстановительные индикаторы — дифениламин, дифениламиносульфо кислоту и т.п. Титрование железа(II) основано на реакции:



В процессе титрования повышается концентрация ионов железа, и потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ возрастает, что приводит к преждевременному окислению индикатора дифениламина. Если прибавить к титруемому раствору фосфорную кислоту, то окраска индикатора резко изменяется в конечной точке титрования. Фосфорная кислота понижает окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, образуя устойчивый комплекс с ионами железа(III). Растворы солей железа(II) часто содержат ионы железа(III), поэтому перед титрованием ионы железа(III) необходимо восстановить. Для восстановления применяют металлы (цинк, кадмий) и другие восстановители.

Реагенты

- Дихромат калия, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,0500 М ($\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) стандартный раствор.
- Соляная кислота, HCl , концентрированная.
- Серная кислота, H_2SO_4 , концентрированная.
- Фосфорная кислота, H_3PO_4 , концентрированная.
- Цинк металлический, гранулированный.
- Индикатор дифениламин, 1% -ный раствор в концентрированной H_2SO_4 .

Выполнение определения без предварительного восстановления железа. Аликвотную часть анализируемого раствора (10,00 мл) пипеткой переносят в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл. Добавляют 3–4 мл H_2SO_4 , охлаждают колбу под струей холодной воды, добавляют 5 мл H_3PO_4 , 15–20 мл дистиллированной воды, 2 капли раствора дифениламина и титруют раствором дихромата калия до появления синей окраски. Рассчитывают массу FeSO_4 (г) в анализируемом растворе по формуле:

$$m_{\text{FeSO}_4} = \frac{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{FeSO}_4}} \cdot c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot \frac{V_{\text{K}}}{1000 \text{ мл/л}} \cdot M_{\text{FeSO}_4},$$

где $V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$ — объем стандартного раствора дихромата калия, пошедший на титрование, мл; V_{FeSO_4} — объем аликвоты анализируемого раствора сульфата железа, мл; $c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$ — концентрация стандартного раствора $\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, моль/л; V_{K} — объем мерной колбы, содержащей анализируемый раствор сульфата железа, мл; M_{FeSO_4} — молярная масса безводного сульфата железа, 151,9 г/моль.

Выполнение определения с предварительным восстановлением железа. Аликвотную часть анализируемого раствора (10,00 мл) пипеткой переносят в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл, добавляют 5 мл конц. HCl. Вносят 3–4 гранулы металлического цинка в колбу, закрывают колбу маленькой воронкой, и нагревают на песочной бане (реакция должна идти не очень бурно) до обесцвечивания раствора и полного растворения цинка. Охлаждают под струей холодной воды, добавляют 3–4 мл H₂SO₄, вновь охлаждают, добавляют 5 мл H₃PO₄, 15–20 мл дистиллированной воды, 2 капли раствора дифениламина и титруют раствором дихромата калия до появления синей окраски.

2.5 Разделение и идентификация веществ методом бумажной хроматографии

Хроматография — динамический метод разделения и анализа смесей веществ и изучения физико-химических свойств веществ, основанный на распределении веществ между двумя фазами — неподвижной и подвижной. В качественном анализе для разделения и обнаружения веществ часто используют плоскостную хроматографию — бумажную и тонкослойную. Достоинства плоскостных вариантов хроматографии — простота, экспрессность, наглядность разделения, простота обнаружения хроматографических зон, возможность анализировать микрообъекты (малые количества веществ). В методе бумажной хроматографии разделение веществ происходит вследствие распределения их между неподвижной водной фазой, содержащейся в целлюлозе, и любой другой подвижной фазой. В качестве подвижной фазы применяют органические растворители, воду или растворы электролитов. Механизм хроматографического разделения на бумаге сложен. В стационарной фазе вещество может удерживаться не только из-за растворения в адсорбированной бумагой воде, но и адсорбироваться бумагой. Для оценки хроматографического поведения веществ в определенных условиях используют величину R_f , которая равна отношению расстояния l , пройденного веществом, к расстоянию, пройденному растворителем, L :

Обычно для расчета R_f выбирают точку в центре пятна. Разделение веществ практически возможно, если $R_f(I) - R_f(II) \geq 0,1$.

2.5.1 Разделение и идентификация аминокислот

Разделение аминокислот выполняют методом одномерной восходящей бумажной хроматографии. В качестве подвижной фазы используют смесь изопропанол–вода (70:30), в качестве проявителя 0,2%-ный раствор нингидрина в ацетоне. Используют растворы аминокислот в подвижной фазе (0,9–1,0 мг/мл). Разделение проводят в закрытых камерах, так как необходимо избегать испарения растворителя с полосы бумаги. Можно использовать цилиндр с притертой крышкой, к которой с помощью крючка крепится полоска хроматографи-

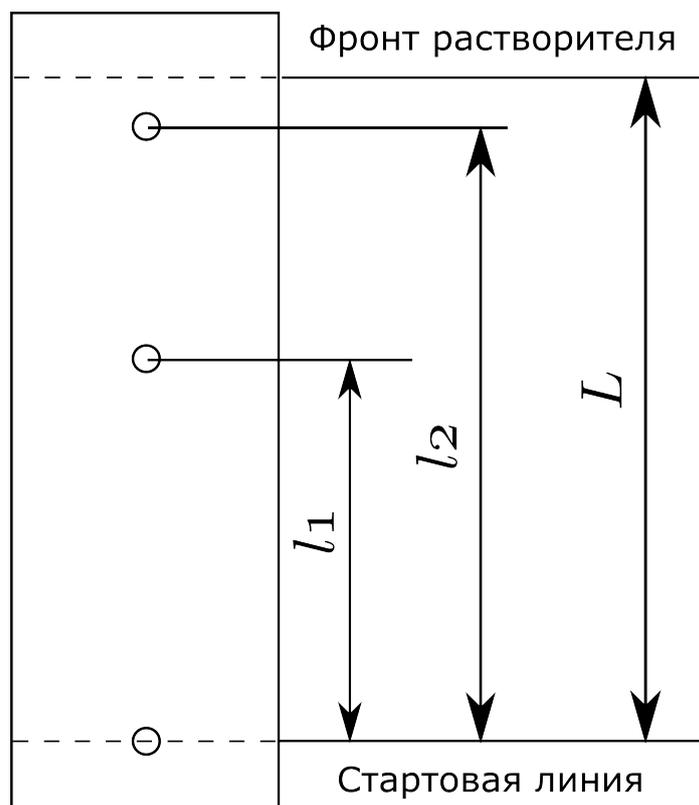


Рис. 3. Величины, характеризующие разделение в бумажной хроматографии.

ческой бумаги шириной 2 см и длиной 20 см. Систему растворителей заранее вносят в цилиндр для насыщения атмосферы камеры парами растворителя.

Нанесение образца на полоску хроматографической бумаги. На расстоянии 2 см от края бумажной полоски **карандашом** проводят стартовую линию. Из капилляра в центр этой линии наносят каплю исследуемого раствора. При этом не следует раствор капать, а необходимо слегка прикоснуться капилляром к бумаге, т.е. наносить раствор так, чтобы капля не расплывалась (чем меньше ее размер, тем более четкой будет хроматограмма). Диаметр пятна не должен превышать 2–3 мм. Эту операцию повторяют 2–3 раза, каждый раз предварительно подсушивая пятно. Пятно обводят тонким карандашом и высушивают над песчаной баней.

Получение хроматограммы. Полоску хроматографической бумаги с нанесенной каплей исследуемого раствора опускают в цилиндр так, чтобы ее конец был погружен в растворитель не более чем на 0,5 см. **Пятно не должно погружаться в растворитель.** Бумажная полоска не должна касаться стенок цилиндра. Процесс прекращают после того как растворитель пройдет от линии старта не менее 10 см. Хроматограмму вынимают из камеры, **отмечают положение фронта растворителя**, высушивают над электроплитой или в сушильном шкафу, проявляют, опрыскивая раствором нингидрина из пульверизатора, и вновь высушивают до появления окрашенных зон. Измеря-

ют расстояние между стартовой линией и фронтом растворителя. Рассчитывают величины R_f для каждого пятна. Затем по величинам R_f и окраске пятен идентифицируют состав анализируемой смеси, используя данные табл. 5. Хроматограмму клеивают в лабораторный журнал.

Таблица 5. Величины R_f и окраска пятен аминокислот на хроматограмме.

Аминокислота	R_f	Окраска
Лизин	0,10	Красно-фиолетовая
Глицин	0,35	Фиолетовая
Аргинин	0,49	Фиолетовая
Пролин	0,53	Желто-синяя
Валин	0,66	Фиолетовая
Лейцин	0,81	Фиолетовая

Примечание: в зависимости от типа хроматографической бумаги значения R_f могут отличаться от табличных.

2.6 Фотометрическое определение ионов металлов

При выполнении фотометрических измерений определяемый ион с помощью подходящей фотометрической реакции переводят в форму, обладающую значительным поглощением в ультрафиолетовой или видимой области спектра. Условия проведения этой реакции должны обеспечивать полноту образования светопоглощающего соединения и выполнение основного закона светопоглощения в широком диапазоне концентраций. В лабораторном журнале рекомендуется записать: а) название выполняемой работы; б) формулу фотометрируемого соединения; в) краткую методику приготовления фотометрируемых растворов; г) условия проведения измерений; д) результаты измерений в виде таблиц и графиков; е) обработку результатов измерений и оценку значений определяемых величин.

Внешний вид фотометра КФК-2, используемого для проведения экспериментов, приведен на рис. 4.

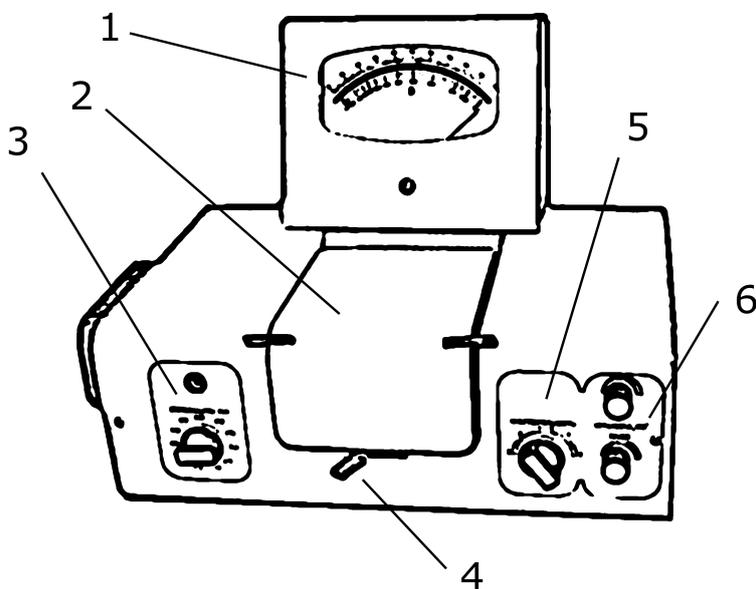


Рис. 4. Фотометр КФК-2

1. измерительная шкала, проградуирована в единицах оптической плотности (D , нижняя) и процентах пропускания (T , верхняя);
2. крышка кюветного отделения;
3. ручка выбора светофильтра;
4. ручка выбора кюветы;
5. ручка настройки чувствительности;
6. ручки установки нуля.

Порядок работы

1. Готовят пять растворов с известным содержанием определяемого вещества согласно одной из приведенных ниже методик; аналогично готовят контрольный анализируемый раствор.
2. С помощью ручки 3 выбирают светофильтр согласно методике.
3. Готовят к работе кюветы. Кюветы являются частью оптического прибора и должны быть тщательно очищены. Их моют конц. HCl, промывают дистиллированной водой и насухо вытирают снаружи фильтровальной бумагой. При этом кювету держат двумя пальцами за боковые — меньшие по площади — матовые поверхности; **недопустимо брать кюветы руками за рабочие поверхности**. Кювету перед заполнением не высушивают, а лишь ополаскивают небольшой порцией исследуемого раствора. Заполняют кювету до такого уровня, чтобы световой поток полностью проходил через слой раствора (обычно до $\frac{3}{4}$ ее высоты).
4. Измеряют оптические плотности приготовленных растворов сравнения и анализируемого раствора в стеклянной кювете толщиной 10 мм с выбранным светофильтром. Наливают в одну кювету раствор сравнения (как правило, это дистиллированная вода), в другую кювету — анализируемый раствор. Открывают крышку кюветного отделения (2) и устанавливают обе кюветы в держатель таким образом, чтобы световой поток проходил через рабочие поверхности. Кюветы следует устанавливать в кюветное отделение прибора всегда в одинаковое положение во избежание погрешностей, связанных с отражением и рассеянием светового потока. Закрывают крышку кюветного отделения, и ручкой 4 выбирают в качестве рабочей кювету, содержащую раствор сравнения. По нижней шкале с помощью ручки 6 устанавливают оптическую плотность раствора на нуль. Затем поворотом ручки 4 вводят в световой поток кювету с анализируемым раствором. Проводят отсчет оптической плотности анализируемого раствора по **нижней** шкале фотометра. Отсчет по измерительной шкале необходимо производить с точностью, соответствующей половине цены деления в данной области шкалы. Записывают результат в таблицу. Открывают кюветное отделение, вынимают кювету, содержащую анализируемый раствор, выливают его, споласкивают и заполняют кювету следующим раствором. Кювета с раствором сравнения может находиться в кюветном отделении в ходе всего эксперимента. Сначала фотометрируют растворы с меньшими концентрациями определяемого компонента, затем с большими.
5. После окончания экспериментальной работы моют кюветы и мерную посуду дистиллированной водой, приводят в порядок рабочее место. Результаты измерений записывают в соответствии с табл. 6.

Таблица 6. Данные для построения градуировочного графика.

($\lambda = \dots$ нм; длина оптического пути $l = \dots$ см)

Параметр	Градуировочные растворы					Анализируемый раствор
	1	2	3	4	5	
c , мкг/мл
A

где A — оптическая плотность фотометрируемого раствора.

По данным таблицы строят градуировочный график (в MS Excel или по точкам на миллиметровой бумаге) в координатах A – c (мкг/мл) и графически определяют содержание элемента в анализируемом растворе.

Рассчитывают величину молярного коэффициента поглощения, исходя из основного закона светопоглощения:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \Rightarrow \varepsilon = \frac{A}{l \cdot c},$$

где ε — молярный коэффициент поглощения, $\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}}$; l — толщина кюветы, см; c — концентрация поглощающего вещества в растворе, моль/л.

Для этого переводят концентрации градуировочных растворов из мкг/мл в моль/л; затем для каждого i -го градуировочного раствора рассчитывают ε_i . Рассчитывают среднее значение:

$$\bar{\varepsilon} = \sum_i^n \varepsilon_i,$$

и дисперсию среднего:

$$V = \frac{\sum_i^n (\varepsilon_i - \bar{\varepsilon})^2}{n - 1},$$

где n — число градуировочных растворов. Рассчитывают доверительный интервал $\bar{\varepsilon}$ по формуле:

$$\Delta\varepsilon = \frac{t_{P,f} \cdot \sqrt{V}}{\sqrt{n}},$$

где $t_{P,f}$ — коэффициент Стьюдента для вероятности = 0,95 и числа степеней свободы $f = n - 1$. Значение коэффициента Стьюдента можно взять из табл. 4 на с. 17. Представляют рассчитанное значение молярного коэффициента поглощения в виде:

$$\varepsilon = (\bar{\varepsilon} \pm \Delta\varepsilon) \cdot 10^m.$$

2.6.1 Определение никеля

В щелочной среде в присутствии окислителя никель образует с диметилглиоксимом (H_2D) комплекс, соотношение $\text{Ni}:\text{H}_2\text{D}$ в комплексе равно 1:3. В результате реакции никель окисляется до Ni(III) . Комплекс характеризуется полосой поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 470$ нм и $\varepsilon_{\text{max}} = 1,3 \cdot 10^4$.

Реагенты

- Стандартный раствор никеля(II), 0,01 мг/мл.
- Иод, I_2 , 0,05 М раствор.
- Диметилглиоксим, 1%-ный раствор в 20%-ном растворе NaOH .

Выполнение определения. В пять мерных колб емкостью 50,0 мл вводят: 1) 20 мл воды; 2) стандартный раствор никеля с содержанием (мг): 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 и 0,10 соответственно; 3) 0,5 мл раствора иода; 4) 0,5 мл раствора диметилглиоксима.

Содержимое колб разбавляют водой до метки. Через 10 мин растворы фотометрируют относительно воды. Строят градуировочный график.

Анализируемый раствор в мерной колбе емкостью 50,0 мл разбавляют водой до 20 мл и далее проводят те же операции и в той же последовательности, что и при приготовлении растворов, используемых для градуировки. Спустя 10 минут после приготовления раствор фотометрируют. Содержание никеля находят по градуировочному графику.

2.6.2 Определение марганца

Формальдоксим $\text{H}_2\text{C}=\text{NOH}$ в щелочной среде взаимодействует с ионом Mn(II) , образуя комплекс с полосой поглощения $\lambda_{\text{max}} = 455$ нм и $\varepsilon_{\text{max}} = 1,1 \cdot 10^4$. Предполагают, что при проведении этой реакции Mn(II) окисляется кислородом воздуха до Mn(IV) , а образующемуся комплексу приписывают состав $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2-}$.

Реагенты

- Стандартный раствор марганца(II), 0,05 мг/мл.
- Формальдоксим, 1,5 М раствор.
- Гидроксид натрия, NaOH , 1 М раствор.

Выполнение определения. В пять мерных колб емкостью 50,0 мл вводят: 1) стандартный раствор марганца с содержанием (мг): 0,025; 0,050; 0,075; 0,100 и 0,125 соответственно; 2) 10 мл воды; 3) 0,5 мл раствора формальдоксима; 4) 3 мл раствора щелочи.

Растворы перемешивают и через 5 мин добавляют еще 4–5 капель раствора формальдоксима, 0,5 мл раствора щелочи и наблюдают, не увеличивается ли интенсивность окраски. Если интенсивность увеличивается, добавляют еще 0,5 мл раствора щелочи. Если интенсивность окраски не изменяется, то растворы в колбах разбавляют до метки водой и после перемешивания фотометрируют относительно воды. По результатам измерения строят градуировочный график.

Анализируемый раствор марганца помещают в мерную колбу емкостью 50,0 мл. С раствором проводят те же операции и в той же последовательности, что и при приготовлении растворов, используемых для градуировки, а затем фотометрируют относительно воды. Содержание марганца находят по градуировочному графику.

2.6.3 Определение титана

Титан(IV) образует с пероксидом водорода в сернокислой среде (0,5–1 М H_2SO_4) комплекс состава $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}_2]^{2+}$ с полосой поглощения $\lambda_{\text{max}} = 410$ нм и $\varepsilon_{\text{max}} = 7,7 \cdot 10^2$.

Реагенты

- Стандартный раствор титана(IV), 0,5 мг/мл.
- Пероксид водорода, H_2O_2 , 3%-ный раствор.
- Серная кислота, H_2SO_4 , 5%-ный раствор.

Выполнение определения. В пять мерных колб емкостью 50,0 мл вводят: 1) стандартный раствор титана с содержанием (мг): 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 соответственно; 2) 20 мл воды; 3) 5 мл раствора серной кислоты; 4) 3 мл раствора пероксида водорода.

Содержимое колб разбавляют водой до метки. Растворы фотометрируют относительно воды и строят градуировочный график.

Анализируемый раствор титана помещают в мерную колбу емкостью 50,0 мл. С раствором проводят те же операции и в той же последовательности, что и при приготовлении растворов, используемых для градуировки, а затем фотометрируют относительно воды. Содержание титана находят по градуировочному графику.

2.6.4 Определение хрома

Дифенилкарбазид в кислой среде взаимодействует с хромом(VI) с образованием растворимого соединения неустойчивого состава с полосой поглощения $\lambda_{\max} = 546$ нм и $\varepsilon_{\max} = 4,2 \cdot 10^4$.

Реагенты

- Стандартный раствор дихромата калия с содержанием хрома 0,01 мг/мл.
- Дифенилкарбазид, 0,25%- ный водно-ацетоновый раствор.
- Серная кислота, H_2SO_4 , 3 М раствор.

Выполнение определения. В пять мерных колб емкостью 50,0 мл последовательно вводят:

1) стандартный раствор дихромата калия с содержанием хрома (мг): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 соответственно; 2) 20 мл воды; 3) 2 мл раствора серной кислоты; 4) 1 мл раствора дифенилкарбазида.

Содержимое колб разбавляют водой до метки. Растворы фотометрируют относительно воды и строят градуировочный график. Анализируемый раствор хрома помещают в мерную колбу емкостью 50,0 мл. С раствором проводят те же операции и в той же последовательности, что и при приготовлении растворов, используемых для градуировки, а затем фотометрируют относительно воды. Содержание хрома находят по градуировочному графику.

2.7 Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование основано на регистрации изменения потенциала индикаторного электрода в процессе химической реакции между определяемым компонентом и титрантом. Конечную точку титрования находят по скачку потенциала, отвечающему моменту завершения реакции.

Техника работы. Сначала проводят **ориентировочное титрование** и находят объем титранта, приблизительно соответствующий конечной точке титрования, проводя следующие операции:

1. Прибор (рН-метр, иономер) приводят в рабочее состояние, согласно описанию.
2. Полученный от преподавателя анализируемый раствор разбавляют до метки в мерной колбе и тщательно перемешивают.
3. Аликвоту раствора переносят пипеткой в чистый стакан вместимостью 100–150 мл и, если это предусмотрено методикой, добавляют необходимые реагенты.

4. Стакан с раствором помещают в центр вращающегося столика и проводят **ориентировочное титрование**, прибавляя из бюретки по 1 мл раствора титранта и измеряя ЭДС (или рН) после каждой его порции. Отсчеты ЭДС производят только после достижения постоянного значения (изменение ЭДС не должно превышать 2–3 мВ в течение одной минуты). Титрование продолжают до тех пор, пока изменение ЭДС (ΔE) или рН (ΔpH) не достигнет своего максимального значения, а при дальнейшем прибавлении новых порций раствора реагента Δ постепенно не уменьшится до малой величины. Результаты титрования записывают по форме, приведенной в табл. 7.

Таблица 7. Результаты ориентировочного титрования

Объем раствора титранта, V , мл	E , мВ или рН	ΔE , мВ или ΔpH
0
1
2
...

Затем приступают к **точному титрованию** в области скачка ЭДС (или рН), для чего после тщательного промывания электрода сравнения и индикаторного электрода в чистый стакан для титрования вносят новую аликвоту исследуемого раствора и, если это необходимо по методике, добавляют требуемые реагенты. Затем к титруемому раствору прибавляют титрант в объеме, на 1 мл меньше объема, соответствующего значению конечной точки титрования, найденному при ориентировочном титровании (объем V_1 в табл. 8). После достижения постоянного значения ЭДС (или рН) продолжают титрование, добавляя титрант по каплям для нахождения конечной точки титрования. Запись результатов титрования ведут по форме, указанной в табл. 8, выражая объем титранта числом капель. После достижения скачка ЭДС (или рН), как и прежде, убеждаются в уменьшении и малом изменении ΔE (или ΔpH) при дальнейшем титровании по каплям. Отмечают общий объем затраченного титранта (объем V_2 в табл. 8). Вычисляют объем одной капли, зная V_1 , V_2 и общее количество добавленных капель N :

$$V_{\text{к}} = \frac{V_2 - V_1}{N}.$$

Заполняют первую колонку таблицы 8 и по этим данным строят в MS Excel (при этом последующие геометрические построения проводят на распечатанном варианте кривых) или на миллиметровой бумаге интегральную (зависимость E от V) и дифференциальную (зависимость $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ от V) кривые титрования, рис. 5.

Таблица 8. Результаты точного титрования

Объем раствора титранта V , мл	E , мВ или рН капли	ΔE , мВ или ΔpH
V_1	0 кап.	...
...	2 кап.	...
...	4 кап.	...
...
V_2	N кап.	...

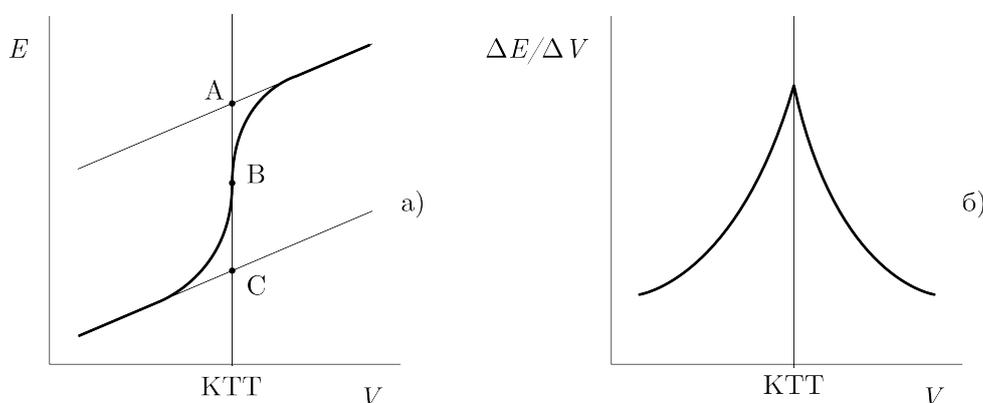


Рис. 5. Вид интегральной (а) и дифференциальной (б) кривых потенциометрического титрования.

На интегральной кривой находят точку перегиба, соответствующую конечной точке титрования (КТТ). Для этого проводят две касательные к пологим верхней и нижней частям кривой. Проводят прямую, параллельную оси ординат, таким образом, чтобы отрезки АВ и ВС (рис. 5) были равны между собой. Опускают перпендикуляр из точки В к оси абсцисс. Точка пересечения прямой АС с осью абсцисс дает объем титранта, отвечающий КТТ.

На дифференциальной кривой находят максимум. Абсцисса точки максимума дает объем титранта, отвечающий КТТ. Максимальное значение ΔE также можно найти из данных последней колонки табл. 8.

Объем титранта, соответствующий КТТ, также может быть вычислен по формуле:

$$V_{\text{КТТ}} = V_1 + \left(m + \frac{n}{2}\right) \cdot V_{\text{к}},$$

где V_1 — объем титранта, добавленного до начала титрования по каплям, мл; m — число капель, добавленных до начала скачка потенциала; n — число капель,

составляющих порцию раствора титранта, вызвавшую скачок ΔE ; V_K — объем одной капли, мл.

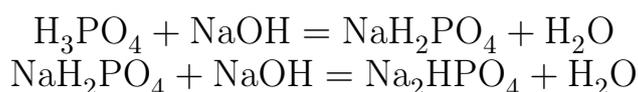
Для расчета количества (m , г) определяемого компонента в анализируемом растворе используют соотношение:

$$m = \frac{V_{\text{КТТ}}}{V_a} \cdot c \cdot \frac{V_{\text{колб}}}{1000 \text{ мл/л}} \cdot M,$$

где $V_{\text{КТТ}}$ — объем титранта, соответствующий КТТ, мл; V_a — объем аликвоты анализируемого раствора, мл; c — концентрация титранта, моль/л; $V_{\text{колб}}$ — объем мерной колбы, содержащей анализируемый раствор, мл; M — молярная масса эквивалента определяемого компонента, г/моль.

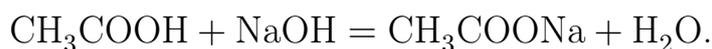
2.7.1 Определение фосфорной или уксусной кислоты в растворе

Потенциометрическая индикация конечной точки титрования позволяет дифференцированно титровать смеси кислот (оснований) или многоосновных кислот (оснований), если $K_1 : K_2 \geq 10^4$, при этом константа диссоциации слабой кислоты (основания) должна быть не ниже $n \cdot 10^{-8}$. Титрование фосфорной кислоты возможно по двум ступеням:



так как $K_{a_1} = 7,08 \cdot 10^{-3}$, $K_{a_2} = 6,17 \cdot 10^{-8}$.

Уксусная кислота является одноосновной с $K_a = 6,2 \cdot 10^{-4}$, при титровании протекает реакция:



Реагенты и аппаратура

- Гидроксид натрия, NaOH, 0,1000 М стандартный раствор.
- рН-метр.
- Индикаторный электрод, стеклянный.
- Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Работа с рН-метром рН-метр состоит из электронного блока (вольтметра) и набора электродов — измерительного (индикаторного) электрода и электрода сравнения.

Порядок работы:

1. Погрузите электроды в анализируемый раствор.

2. Включите рН-метр, нажав кнопку **ВКЛ**. На дисплее появится надпись:

Выбор режима
рН-метр — иономер

Если после включения рН-метра на дисплее появилось обозначение другого режима, то для измерения рН кнопками **←** и **→** выберите режим **рН-метр**.

Начнется измерение рН и отсчет времени измерения. После того, как значение рН установится (наблюдаемое изменение составит не более $\pm 0,1$ ед. рН/мин), запишите данное значение рН в таблицу.

3. Приступайте к процессу титрования, фиксируя величину рН после добавления каждой новой порции титранта.

4. После завершения работы нажмите кнопку **ОТМ**, выключите прибор, нажав кнопку **ОТКЛ**.

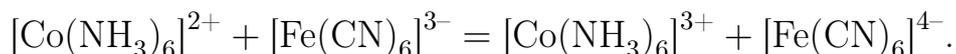
Выполнение определения. В стакан для титрования вносят пипеткой aliquоту исследуемого раствора и 20–30 мл дистиллированной воды. В полученный раствор погружают индикаторный электрод и электрод сравнения. Проводят ориентировочное, а затем точное титрование, фиксируя изменение рН раствора. В ходе титрования должны появиться два скачка рН при титровании H_3PO_4 или один скачок при титровании CH_3COOH . При точном титровании стандартный раствор щелочи прибавляют порциями по 4 капли в области первого скачка и по 8 капель — в области второго. Находят объемы растворов, отвечающие первой (V_1) и второй (V_2) конечным точкам титрования. Массу фосфорной кислоты (г) в анализируемом растворе рассчитывают как среднее из двух определений — по объемам V_1 и V_2 , используя в каждом случае соответствующую величину молярной массы эквивалента. Молярная масса фосфорной кислоты 98,0 г/моль.

При определении уксусной кислоты, находят объем титранта, соответствующий КТТ, и рассчитывают массу уксусной кислоты в растворе. Молярная масса CH_3COOH 60,05 г/моль.

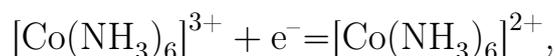
2.7.2 Определение кобальта(II) в растворе

В окислительно-восстановительном титровании в качестве индикаторного электрода обычно используют металлический электрод из инертного материала (платина, золото). Для получения отчетливого скачка на кривой титрования необходимо, чтобы разность стандартных (реальных) потенциалов окислительно-восстановительных пар титруемого компонента и титранта была достаточно велика: $\Delta E^0 > 0,36$ В, если число электронов в полуреакциях

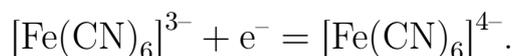
одинаково. Окислительно-восстановительное титрование кобальта основано на реакции окисления аммиачных комплексных ионов кобальта(II) гексацианоферратом(III) калия в аммиачной среде:



Аммиачный комплекс кобальта(III) имеет ярко-вишневую окраску, интенсивность которой возрастает по мере приближения к точке эквивалентности. Поэтому этот метод является характерным примером, показывающим преимущества потенциометрической индикации конечной точки титрования по сравнению с использованием цветных индикаторов. До точки эквивалентности потенциал индикаторного электрода определяет реакция:



после точки эквивалентности:



Реальные потенциалы этих реакций резко различаются, обеспечивая большой скачок потенциала.

Реагенты и аппаратура

- Гексацианоферрат (III) калия, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, 0,05 М стандартный раствор.
- Хлорид аммония, NH_4Cl , 20%-ный раствор.
- Аммиак, NH_3 , 25%-ный раствор.
- Иономер, потенциометр.
- Индикаторный электрод, платиновый.

Работа с потенциометром Потенциометр состоит из электронного блока (вольтметра) и набора электродов — измерительного (индикаторного) электрода и электрода сравнения. Порядок работы:

1. Погрузите электроды в анализируемый раствор.
2. Включите потенциометр, нажав кнопку ВКЛ. На дисплее появится надпись:

Выбор режима
Вольтметр (Eh)

Если после включения потенциометра на дисплее появилось обозначение другого режима, то для измерения ЭДС электродной системы кнопками $\boxed{\leftarrow}$ и $\boxed{\rightarrow}$ выберите режим $\boxed{\text{Вольтметр (Eh)}}$.

3. Нажмите кнопку $\boxed{\text{ИЗМ}}$. На дисплее появится надпись:

Вольтметр
XXX,Х мВ

Начнется измерение ЭДС и отсчет времени измерения. После того, как значение ЭДС установится (наблюдаемое изменение составит не более $\pm 1,5$ мВ/мин), запишите данное значение ЭДС в таблицу.

4. Приступайте к процессу титрования, фиксируя величину ЭДС после добавления каждой новой порции титранта.
5. После завершения работы нажмите кнопку $\boxed{\text{ОТМ}}$.
6. Выключите прибор, нажав кнопку $\boxed{\text{ОТКЛ}}$.

Выполнение определения. К аликвоте исследуемого раствора в стакане для титрования прибавляют 10 мл раствора NH_4Cl и 10 мл раствора NH_3 . Полученный раствор разбавляют до 60–70 мл. Центрируют и закрепляют стаканчик на вращающемся столике, погружают в него электроды и выполняют ориентировочное титрование. Проводят точное титрование новой порции раствора, прибавляя по 2 капли титранта в области конечной точки титрования. Вычисляют массу кобальта (г) в анализируемом растворе. Молярная масса кобальта 58,9 г/моль.